Digitized by Google

Sci 1205.40 (2)

HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHARMACIE.

Band I.

Eine Vereinigung

des	und	des
Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland. B. XL.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. B. XXXVII.*

Herausgegeben

von

Rudolph Brandes, Ph. Lorenz Geiger

und

Justus Liebig.

(Mit einer Steintafel).

Lemgo und Heidelberg,
im Verlage
der Meyerschen Hof-Buchhandlung
und
der Winterschen Universitäts-Buchhandlung
1832.

Digitized by Google

Sci 1285.40 (1-2)

HARVARD COLLEGE LIBRARY
TRANSFERRED FROM
CHEMICAL LABORATORY
DEC 30 1930

1604
54-158
2-11

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des I. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

	Seite
Ueber die Eigenthümlichkeit der Milchsäure; von J. J. Berzelius (Auszug aus dem IV. Bande von Berzelius Lehrbuche der Chemie)	1
Beiträge zur Kenntniss des sauren weinsteinsauren Kalis; von R. Brandes und Chr. Wardenburg	7
Ueber die Zusammensetzung des Caffeins; von C. H. Pfaff und Just. Liebig	17
Ueber die Oxalsäure; von Gay-Lussac	20
Bemerkungen über die Oxalsäure; von E. Turner	22
Versuche über die Gallussäure; von H. Braconnot	26
Ueber die depotenzirende Wirkung des Ammoniaks auf den Platinschwamm; von J. W. Döbereiner	29
Ueber die Zersetzung des Alkohols durch Chlor; von Justus Liebig	31
Ueber das zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtete salzsaure und kohlensaure Gas; von J. H. Niemann in Alfeld	32
Ueber die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure; von F. Wöhler und Justus Liebig	37
Ueber die Zusammensetzung des Salicins; von Pelouze und Jules Gay-Lussac	43
Versuche über die Darstellung von Cyankalium aus Cyaneisenkalium und Bildung von Ameisensäure bei Zerlegung des wässrigen Cyankalium (blausauren Kalis) in der Hitze; von Ph. L. Geiger	44
Ueber einen neuen Stoff in der *Variolaria amara Ach.*; von A. Alms	61
Ueber das Atropin; von Rudolph Brandes	68
Isomerische Körper	87
Muster eines chemischen Styls oder Rüge hinsichtlich der Einwirkung der Salpetersäure auf essigsaures Silber, nach Versuchen von Dr. Schweinsberg	88

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

	Seite
Bemerkungen über die spiegelnden Flächen des Sandsteins; von Wilhelm Brandes	90
Mikroskopische Untersuchungen des Zellgewebes des Marks und der Rinde von *Cereus peruvianus* und der ungemeinen Anhäufungen prismatischer Krystallen von oxalsaurem Kalk, welche sich im Innern jedes der Bläschen dieses Gewebes finden; von P. J. F. Turpin	94
Bemerkungen über den Cytisus der Alten; von Fée	109
Die Corallen rücksichtlich ihrer Bildung und chemischen Bestandtheile; von Dr. Witting in Höxter	113

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxykologie und Therapie

Ueber *Aconitum vulgare Dec.* und *Aconit. Stoerkeanum Reichb.*; von Moritz de Berghes	120
Beobachtung einer Vergiftung mit essigsaurem Morphium; von J. S. Castara, Wundarzt am Civil- und Militairhospital zu Luneville	126
China und Chinin	128
Kohlensaures Eisen	128

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Untersuchung über das Mutterkorn, *Secale cornutum*; von H. A. L. Wiggers	129
Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essigsäure entstehen; von Justus Liebig	182
Ueber das Atropin; von Rudolph Brandes. Fortsetzung der im vorigen Hefte S. 87. abgebrochenen Abhandlung	230
Bemerkungen über die Zersetzung des oxychlorsauren Kalis; von J. W. Döbereiner	236
Ueber die Bereitung des neutralen kohlensauren Kalis; von F. W. Landmann zu Tahancza bei Kiew	237

Digitized by Google

Seite

Curiosa 241

Errata, keine Druckfehler 242

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Bemerkungen über Catechu; von Nees von Esenbeck in Bonn 243

Beobachtungen über die Ausscheidung von Flüssigkeit aus der Spitze der Blätter des *Arum Colocasia*; von Dr. Schmidt, praktischem Arzt in Stettin 246

Die Meinungen der Turkestaner über die wunderbaren Wirkungen der Bezoare 250

Dattelbaumgummi oder Toguraks Thränen 251

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Der Same von *Veratrum Sabadilla*, als ein von den Mexikanern gebrauchtes Heilmittel gegen die Hundswuth . . 251

Buccu - Blätter 254

Oleum Jecoris Aselli 255

Philonium 256

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Versuche über einige Verbindungen des Chlors; von E. Soubeiran 258

Analyse eines neuen Doppelsalzes aus Kupfer und Kalk; von Dr. Ettling aus Frankfurt a. M. 296

Chemische Untersuchungen des Badeschlamms in Driburg; von E. Witting in Höxter 300

Die Heilquellen von Abano; von Dr. E. v. Andrejiewsky 304

Ueber die Theorie der bleichenden alkalischen Chlorverbindungen; von Justus Liebig 317

Digitized by Google

Seite

Ueber Cooper's Röhrenrecipient; vom Mechanikus Niemann in Alfeld 327

Ueber die giftige Substanz des Bilsenkrautes; von Rudolph Brandes. 333

Zweite Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Bemerkung über die Wirkung einiger Gifte auf Igel; von Dr. Reich, Apotheker in Burg bei Magdeburg . . . 358

Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Asseln (*Isopoda*) . 359

Jodblei 360

Morphium aceticum 360

Dritte Abtheilung.

Litteratur.

Flora cryptogamica, Germaniae auctore Frid. Guil. Wallrothio Dr. etc. Pars prior, continens Filices, Lichenastra, Muscos et Lichenes. Norimbergae, sumptibus J. L. Schragii 1831. Auch unter dem Titel: *Compendium florae Germaniae. Sectio II. Plantae cryptogam. Scripserunt Bluff et Fingerhuth. Tomus III.* 361

Populäre Botanik, oder fassliche Anleitung zur Kenntniss der Gewächse u. s. f. Zum Gebrauch und Selbstunterricht der Erwachsenen und der Jugend u. s. f. von M. G. F. Hochstetter, Prof. am K. Hauptschullehrerseminar u. 2ten Stadtpfarrer zu Esslingen u. s. w. 2 Theile, mit 3 schwarzen und 25 sorgfältig gemalten Tafeln und Linné's Bildniss. Stuttgart bei F. L. Löfflund u. Sohn . . . 370

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE,

eine Vereinigung des Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland und des Magazins für die Pharmacie.

I. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Chemisch-physikalisch-pharmaceutische Abhandlungen.

Ueber die Eigenthümlichkeit der Milchsäure;

von
J. J. Berzelius.

Die Flüssigkeiten, welche Milchsäure enthalten, geben bei der Destillation ein Produkt, welches sauer reagirt und nach Sättigen mit Barytwasser und Verdunsten dieser Auflösung ein Salzhäutchen hinterlässt, welches beim Behandeln mit Schwefelsäure den Geruch nach Essigsäure verbreitet. Dieses Verhalten hat vorzüglich L. Gmelin, dessen geistreiche Arbeiten über die animalische Chemie sich so sehr auszeichnen, bewogen, der Meinungen derjenigen beizutreten, welche die Milchsäure für Essigsäure ansehen. Ich habe bei Anstellung des obigen Versuchs dieselben Resultate erhalten, wie Gmelin. Ich bemerkte aber diesen Geruch nach Essigsäure, oder, um genauer zu reden, diesen sauren Geruch, nur wenn das Destillat Salzsäure enthielt. Die Auflösung von reiner Milchsäure gab ein Destillat, welches Lackmus röthete, und beim

Verdunsten in gelinder Wärme Milchsäure zurückliess. Eine Auflösung von milchsaurem Kali mit Weinsteinsäure vermischt und destillirt, gab ebenfalls ein sauer reagirendes Produkt, welches beim Verdunsten nicht nur Milchsäure, sondern auch Spuren von weinsteinsaurem Kali hinterliess. Werden diese Destillate aber einer neuen vorsichtigen Destillation unterworfen, so hat das Produkt jede Spur von Säure verloren. Dieses zeigt deutlich, dass keine Essigsäure in den ersten Destillaten befindlich seyn konnte, und die saure Reaction derselben von, durch das Kochen mechanisch mit fortgerissenen, Theilchen oder Dunstbläschen der in der Retorte siedenden Flüssigkeit herrührte.

Die Frage also: ob die Milchsäure nichts sey als Essigsäure, welche durch die Destillation mit Wasser gereinigt werden könnte? muss verneinend beantwortet werden. Eine andere Frage aber ist, ob sich die Milchsäure zur Essigsäure verhalte, wie die Schwefelweinsäure zur Schwefelsäure? Die Milchsäure müsste sich alsdann in Essigsäure und in eine thierische Materie zerlegen lassen, so dass letztere deutlich ein Educt wäre. Die Versuche aber, welche ich dieser Idee gemäss anstellte, fielen für dieselbe verneinend aus. Der Extractivstoff, welcher der Milchsäure und ihren Salzen folgt, lässt sich braun brennen, ohne dass die milchsauren Salze zersetzt werden. Milchsäure wurde deshalb in einer Temperatur erhitzt, bei welcher der Extractivstoff braun würde und dann eine Stunde lang ein Strom Ammoniakgas darüber und zur Entfernung des Rostes desselben Wasserstoff durch den Apparat geleitet. Die rückständige Masse in der Retorte war braun, durchsichtig, röthete Lackmus, schmeckte sauer, zuletzt salzig von etwas gebildetem saurem milchsaurem Ammoniak. Dieser Versuch zeigt, dass die Milchsäure keine Essigsäure enthält, die bei der Temperatur, bei welcher animalische Stoffe zersetzt zu werden anfangen, sich längst

Digitized by Google

hätte verflüchtigen müssen, zu dem in einer Atmosphäre von Ammoniakgas, zu welchem die Essigsäure doch eine nähere Verwandtschaft haben muss, als zu einer thierischen Materie und da das essigsaure Ammoniak so leicht flüchtig ist, dass es mit Wasser überdestillirt.

Nach folgender Methode erhält man eine reinere Milchsäure, als nach der früher angewandten, obgleich noch keine vollkommen reine.

a) Das saure alkoholische Extract aus den Flüssigkeiten der Milch und des Fleisches löse man in concentrirtem Alkohol auf und vermische die Flüssigkeit mit einer Auflösung von Weinsteinsäure in Alkohol, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach vier und zwanzigstündiger Ruhe giesse man die Flüssigkeiten von den Krystallen des weinsteinsauren Doppelsalzes ab, verdunste den Alkohol, löse den Rückstand in Wasser, und setze so lange mit Wasser abgeriebenes kohlensaures Bleioxyd hinzu, als noch etwas aufgelöst wird; darauf behandle man die Flüssigkeit erst mit Blutlaugenkohle und dann zur Fortschaffung des Bleies mit Schwefelwassersstoffgas. Hierauf wird die Flüssigkeit zur Entfernung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt und mit frischem, noch feuchten Zinnoxydulhydrat mehre Tage in Berührung gelassen. Das entstandene basische milchsaure Zinnoxydul wird ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Dieses Verfahren giebt die reinste Milchsäure, welche ich habe erhalten können. Allein es bleibt ein bedeutender Theil in der Flüssigkeit zurück, und es ist mir nicht bekannt, ob dieser Theil der Säure eine andere Säure ist, und die Milchsäure durch diese Behandlung folglich in zwei verschiedene Säuren zerlegt wird, oder ob die Milchsäure mit Zinnoxyd ein in Wasser lösliches Salz giebt, welches vom Oxydul nicht zerlegt wird; denn wenn die mit

Digitized by Google

Zinnoxydul digerirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff behandelt wird, so fällt Schwefelzinn im Maximo nieder.

b) Die freie Säure des alkoholischen Extracts wird mit kohlensauren Alkalien genau gesättigt, eingetrocknet und der Rückstand bis zum Braunwerden erhitzt, oder bis der anfangs urinöse Geruch durch einen nach gebratenem Häring oder gebratenem Fleisch ersetzt wird. Die Masse wird dann in Wasser aufgelöst, mit Blutlaugenkohle behandelt, filtrirt, zur Trockne verdunstet, das Salz in Alkohol aufgelöst, mit Weinsteinsäure zersetzt, diese auf die vorhin angegebene Weise durch kohlensaures Bleioxyd entfernt, in die filtrirte Auflösung Schwefelwasserstoffgas geleitet und die Säure verdunstet. Sie erscheint nun zwar auch farblos, enthält aber noch ein durch die Kohle entfärbtes Extract und ist minder rein, als die mit Zinnoxydul erhaltene.

Die Milchsäure ist farblos, geruchlos, schmeckt beissend sauer, dieser Geschmack ist aber nach einiger Verdünnung mit Wasser kaum wahrnehmbar. Bei 100° C. verdunstet, bis sie Nichts mehr abnimmt, erscheint sie als ein trägflüssiges Oel und ist sehr hygroskopisch. Beim Erhitzen wird sie braun, kommt in gelindes Kochen und giebt einen erstikkenden Geruch, ähnlich dem von erhitzter Oxalsäure, darauf schwärzt sie sich, schwillt auf, riecht vegetabilisch brenzlicht und hinterlässt eine poröse Kohle. In Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, in Aether aber nur in geringer Menge.

Die milchsauren Salze sind im reinen Zustande so gut wie unbekannt. Die von Scheele beschriebenen waren sämmtlich gummiähnlich und unkrystallisirbar, bis auf das Zink- und Bittererdensalz. Beim Ueberschuss von Base sind sie in Alkohol träglöslich, wenn dieser aber gesättigt wird, lösen sie sich leicht.

Digitized by Google

Milchsaures Kali bildet, bei 80° C. verdunstet, eine krystallinische hygroskopische Salzmasse.

Milchsaures Natron krystallisirt nicht, wenn die Säure vorwaltet; wird es mit kohlensaurem Natron übersättigt, eingetrocknet und in Alkohol gelöst, so erhält man beim Verdunsten in einer Temp. von + 50° C. ein krystallinisches Salz, bedeckt mit einer harten farblosen durchsichtigen Masse, welche an der Luft feucht wird.

Milchsaures Ammoniak krystallisirt nicht beim Verdunsten mit Ammoniaküberschuss. Das Ammoniak geht sodann fort und es bleibt ein zerfliessliches braunes Salz zurück.

Milchsaurer Baryt und milchsaurer Kalk sind nur als durchsichtige gummiähnliche Massen bekannt.

Milchsaure Bittererde bildet beim Verdunsten in gelinder Wärme körnigte Krystalle, beim schnellen Verdunsten aber eine gummiähnliche nicht zerfliessende Masse. Milchsaures Bittererden-Ammoniak krystallisirt in nadelförmigen luftbeständigen Prismen.

Milchsaures Bleioxyd ist auch ein gummiähnliches Salz, allein als ich einmal eine syrupsdicke Auflösung lange stehen liess, erhielt ich ein körniges Salz, welches, nachdem es mit Alkohol schnell von der syrupartigen Flüssigkeit abgeschieden worden war, beim Trocknen leicht und silberglänzend wurde. Dieses ist luftbeständig und löst sich in Alkohol. Durch die Eigenschaft, der Milchsäure ein in Alkohol lösliches Bleisalz zu geben, unterscheidet sie sich deutlich von einer Menge anderer Säuren. Wird das neutrale Salz mit kaustischem Ammoniak versetzt oder mit Bleioxyd digerirt, so fällt ein basisches Salz nieder. Dieses Salz ist in Wasser träglöslich und mehrentheils gefärbt, weil es vorzugsweise den Extractivstoff bindet. Seine Lösung in Wasser wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt, reagirt alka-

Digitized by Google

lisch und schmeckt zusammenziehend. Die siedendheisse Auflösung dieses Salzes in Wasser lässt beim Erkalten das Aufgelöste in Form eines hellgelben Pulvers fallen. Durch Trocknen wird das basische Salz mehlicht, fühlt sich zart an; angezündet verglimmt es wie Zunder und lässt das Blei, grösstentheils reducirt, zurück; das Bleioxyd beträgt etwa 83 Procent in diesem Salze.

Milchsaures Kupferoxyd ist grün und krystallisirt nicht. Milchsaures Zinkoxyd krystallisirt nach Scheele. Milchsaures Eisenoxyd ist rothbraun gummiartig und unlöslich in Alkohol. Milchsaures Quecksilberoxydul ist zerfliesslich und in Alkohol löslich, wobei es aber leicht zersetzt wird, indem ein Niederschlag von kohlensaurem Quecksilberoxydul entsteht und die Flüssigkeit einen Aethergeruch annimmt. Milchsaures Quecksilberoxyd ist roth, gummiartig und zerfliesslich; nach einigen Wochen setzt sich darin ein halbkrystallinisches, noch ununtersuchtes Pulver ab. Milchsaures Silberoxyd bildet eine gummiartige, durchscheinende, weiche, scharfmetallisch schmeckende Masse. Es ist in Alkohol löslich, wobei es sich aber etwas zersetzt; beim Eintrocknen erscheint es grüngelb, wird beim Wiederauflösen in Wasser roth und setzt einen braunen silberhaltigen Niederschlag ab.

Diese Beschreibung gilt ausdrücklich nur für die mit dem in Alkohol löslichen Extract mehr oder weniger verunreinigten milchsauren Salze. Man kann annehmen, dass sie in reinem Zustande noch unbekannt sind. Künftige Untersuchungen müssen hauptsächlich zum Augenmerk haben, ob das, was Milchsäure genannt worden ist, ein Gemenge von zwei Säuren sey, die einander ähnlich sind, aber doch verschiedenartige Salze geben.

Digitized by Google

Beyträge zur Kenntniss des sauren weinsteinsauren Kalis;

von
Rudolph Brandes und *Christian Wardenburg.*

Ueber die Auflöslichkeit des sauren weinsteinsauren Kalis in Wasser, sind bisher noch zu wenig Versuche angestellt worden, als dass wir über diese Verhältnisse eine hinreichende Kenntniss besitzen könnten. Es schien uns daher kein uninteressanter Gegenstand, diese Verhältnisse näher zu erforschen, bei einem Salze, welches, wie dieses, vielfach in Gebrauch gezogen wird. Beim Nachdenken über die sicherste Methode, bei diesen Versuchen feste Bestimmungen zu erhalten, musste der Umstand von Gewicht seyn, dass dieses Salz, nach den Versuchen von R. Philips (*Annals of Philosophy IX.* 372), durch Hitze sich nicht entwässern lässt, was bei einem Salze, mit einer organischen Säure allerdings ein merkwürdiger Umstand ist. Dieses Verhalten liegt ohne Zweifel in der Eigenthümlichkeit der Weinsteinsäure selbst; denn die Krystalle dieser Säure verlieren ihren Wassergehalt nicht, selbst wenn sie bis zum Zersetzen erhitzt werden, und das Wasser kann daraus nur durch Zusatz eines andern Körpers entfernt werden, zu welchem die Säure eine grössere Verwandschaft hat (*Berzelius Lehrbuch I.* 566). Da nun das neutrale weinsteinsaure Kali im wasserleeren Zustande sich darstellen lässt, das saure Salz aber nicht, so dürfte man annehmen, dass in letzterem das neutrale Salz mit der wasserhaltigen Säure chemisch verbunden sey. Diese Ansicht wird um so wahrscheinlicher, wenn man den Wassergehalt des sauren Salzes in Betracht zieht. Das saure Salz besteht nämlich aus einem Atome Kali, zwei Atomen Weinsteinsäure, im wasser-

Digitized by Google

leeren Zustande gedacht, und aus einem Atom Wasser; die krystallisirte Weinsteinsäure aber enthält auf ein Atom Säure ein Atom Wasser; in dem krystallisirten sauren Salze ist daher auf zwei Atome Säure ein Atom Wasser ausgeschieden und ein Atom zurückgeblieben, von welchem letztern man annehmen könnte, dass dieses mit dem einen Atom Säure in Verbindung geblieben sey, während das andere mit dem Kali sich vereinigte. Wäre diese Annahme richtig, so würde aus dem eigenthümlichen Character der Weinsteinsäure das anomal erscheinende Verhalten des sauren weinsteinsauren Kalis, in Bezug auf seinen Wassergehalt, natürlich und befriedigend erklärt erscheinen.

Berzelius bemerkt ebenfalls von diesem Salze, dass der Wassergehalt desselben nicht ohne Zerstörung der Säure ausgetrieben werden könne und dass das Wasser darin eben so viel Sauerstoff enthalte als das Kali des Salzes, so dass man auch annehmen könnte, dass der Weinstein ein Doppelsalz sey, in welchem Kali und Wasser die Basen bilden.

Thomson sowohl als Thenard, welche beide eine Analyse des Weinsteins angestellt haben, geben einen grösseren Wassergehalt an, als der oben bemerkte, indess fand Philips, dass in einem Versuche, bei welchem Weinsteinkrystalle einer Hitze ausgesetzt wurden, wenig unter der, die zu ihrer Zersetzung erforderlich, diese nur 0,95 Procent Wasser verloren, woraus er sehr richtig schloss, dass dieses Salz durch Hitze nicht entwässert werden könne.

Wir hielten es der Mühe werth, hiervon durch Versuche uns zu überzeugen und zugleich eine neue Analyse des sauren weinsteinsauren Kali vorzunehmen. Das Salz, welches zu diesem und den nachfolgenden Versuchen diente, war mittelst einer Auflösung von reinem kohlensaurem Kali und reiner Weinsteinsäure bereitet und durch Auflösen in kochen-

Digitized by Google

dem Wasser und Krystallisiren in höchst reinem Zustande dargestellt worden.

Versuche.

I.

Ueber das Verhalten des Wassergehalts des Weinsteins in der Wärme.

a) 25 Gran Weinstein, an freier Luft bei einer Temperatur von + 12 bis 18° R. getrocknet, wurden in einer Platinschale der Wärme eines Wasserdampfbades ausgesetzt und in der Zwischenzeit mehre Male gewogen, sie hatten aber an Gewicht dadurch nichts verloren.

b) 25 Gran des Salzes wurden der Wärme eines Sandbades, die merklich über den Siedepunkt des Wassers ging, ausgesetzt, aber auch in dieser Wärme hatte das Salz, ungeachtet es mehrere Stunden derselben ausgesetzt war, keinen Gewichtsverlust erlitten.

c) 25 Gran des Salzes wurden über einer Weingeistlampe scharf erhitzt, indess auch durch den Einfluss dieser stärkeren Wärme wurde keine Gewichtsveränderung herbeigeführt; bei einer noch stärkeren Erhitzung aber, wobei das Salz etwas knisterte und ein schwacher Geruch nach Brenzweinsteinsäure sich bemerkbar machte, war ein sehr unbedeutender Verlust erfolgt, welcher kaum 0,1 Gran betrug; bei noch fortwährender längerer Erhitzung entstand nun zwar eine grössere Gewichtsabnahme, die aber augenscheinlich, eben so wie die vorige, nur der Zerstörung eines Theils der Säure zugeschrieben werden kann.

II.

Analyse des Weinsteins.

a) 50 Gran zerriebener Weinstein wurden in vier Unzen Wasser verbreitet, die Flüssigkeit erwärmt und hierauf mit

Digitized by Google

einer Auflösung von kohlensaurem Kali neutralisirt und die schwache alkalische Reaction, welche sie nach Zusatz von einigen Tropfen kohlensaurer Kaliauflösung zeigte, wurde durch etwas Essigsäure weggenommen und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit einer Auflösung von essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt; das Glas wurde darauf ruhig hingestellt und der entstandene reichliche, weisse, krystallinische Niederschlag auf einem Filter gesammelt und so lange im Wasserbade erwärmt, bis keine Gewichtsabnahme mehr entstand. Die erhaltene Menge des weinsteinsauren Bleis betrug 94,575 Gran. Da nun nach Berzelius Tafeln in diesem Salze 37,44 Procent Säure enthalten sind, so finden sich in der erhaltenen Menge desselben 35,409 Gran, woraus sich ergiebt, dass in 100 des weinsteinsauren Kali 70,818 Weinsteinsäure enthalten sind. Um uns zu überzeugen, ob das erhaltene weinsteinsaure Blei wirklich wasserleer sey, wurden 25 Gran desselben so scharf erhitzt, als es, ohne eine Zersetzung herbeizuführen, geschehen konnte, das Salz hatte aber dadurch keinen wägbaren Verlust erlitten.

b) 25 Gran Weinstein wurden in einem Platintiegel über der Weingeistlampe bei allmählig vermehrter Hitze verkohlt, und als sich keine merklichen Dämpfe mehr entwickelten, wurde die Hitze verstärkt und mehrere Stunden unterhalten, während die kohlige Masse mit einem Platindrath öfters zerdrückt und umgerührt wurde. Der Tiegel wurde dann vom Feuer entfernt, eine hinreichende Quantität Schwefelsäure auf das geglühete weissgebrannte Salz gegeben, dieses zur Verjagung der überschüssigen Säure erhitzt und zuletzt einer starken Glühhitze ausgesetzt; als sich nach dem Erkalten in der weissen krystallinischen Masse noch einige kleine schwärzliche und gelbliche Punkte zeigten, so wurde nach Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure das Glühen wiederholt; die rückständige Salzmasse wog jetzt 13,3 Gran; ein feuchtes

Digitized by Google

Stückchen Lackmuspapier damit in Berührung gebracht, wurde indessen noch ziemlich stark geröthet; es wurde daher das Salz nochmals geglüht, wonach die Salzmenge 12 Gran betrug. Da sie aber auch jetzt noch einen schwachen Ueberschuss von Säure zeigte, so wurde der Glühversuch nochmals wiederholt, wonach das Salz 11,6 Gran wog und keine saure Reaction mehr zu erkennen gab. Diese 11,6 Gran enthalten nun, wenn im schwefelsauren Kali 54,07 Procent Kali angenommen werden, 6,272, folglich werden dadurch 25,088 Procent Kali angezeigt, als Gehalt des Weinsteins.

c) Dieser selbige Versuch wurde nochmals wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass das geglühete Salz, anstatt mit Schwefelsäure, mit Salzsäure behandelt wurde; es wurden auf diese Weise 9,8 Chlorkalium erhalten, diese sind ein Aequivalent von 6,199 Gran Kali. Aus diesem Versuche resultiren demnach 24,798 Procent Kali.

Nehmen wir für die Bestimmung des Kali-Gehaltes das Mittel aus den beiden vorstehenden Versuchen, so erhalten wir 24,943 Procent Kali.

Nach den Resultaten dieser Untersuchung enthält das saure weinsteinsaure Kali:

Kali . . .	24,943
Weinsteinsäure .	70,818
Wasser . .	4,239
	100,000.

Wenn das Doppelatom Kali zu 1179,83, das Atom der Weinsteinsäure zu 834,49 angenommen wird und 4 Atome derselben gerechnet werden, so erhält man für die Zusammensetzung des Weinsteins

Kali . . .	24,88
Weinsteinsäure .	70,38
Wasser . .	4,74.

Werden die Zahlen zum Grunde gelegt, welche L. Gmelin

Digitized by Google

(Wasserstoff = 1) in seinem Handbuche annimmt, so ergiebt sich die Zusammensetzung zu

Kali . . .	25,08
Weinsteinsäure .	70,14
Wasser . .	4,78.

Die Vergleichung zeigt, dass die Resultate vorstehender Analyse mit den theoretischen Zusammensetzungen so genau wie möglich übereinstimmen, und bestätigen gänzlich die Eigenschaften, welche Richard Philips in Bezug auf den Wassergehalt des Weinsteins angegeben hat.

III.

Versuche über die Auflöslichkeit des sauren weinsteinsauren Kali in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Die Angaben über die Auflöslichkeit des Weinsteins, welche von verschiedenen Chemikern herrühren, stimmen zum Theil wenig mit einander überein, und zum Theil sind sie in Rücksicht auf die verschiedenen Temperaturen des Wassers sehr beschränkt, indem sie sich nur auf Wasser von einer ungefähren mittleren Temperatur und auf siedendes Wasser beziehen. Nach Wenzel soll sich der Weinstein in 14 Theilen kochenden, und nach Vogel in 95 Theilen kalten Wasser auflösen, nach andern Angaben soll er selbst 140 bis 200 Theile Wasser zur Auflösung erfordern. Es konnte daher keine unnützliche Arbeit seyn, die Lücke unserer Kenntnisse über die Auflösungsverhältnisse dieses Salzes auszufüllen. Der Umstand, dass der Weinstein durch Erhitzen seinen Wassergehalt nicht verliert, wie wir oben näher entwickelt haben, musste die Versuche, die zur Bestimmung seiner Auflöslichkeit in Wasser angestellt wurden, besonders erleichtern.

Diese Versuche sind folgende:

a) Es wurde eine hinreichende Menge feingepülver-

Digitized by Google

ter Weinstein in ein weitmündiges Glas gegeben, das Salz mit Wasser übergossen, in einer solchen Menge, dass, auch bei der Siedhitze desselben, noch ein ziemlicher Theil des Salzes unaufgelöst blieb; das Ganze wurde mittelst einer Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt und eine geraume Zeit unter häufigem Umrühren im Sieden erhalten. Die auf diese Weise dargestellte concentrirte Auflösung zeigte + 80° R.; ein Theil derselben wurde in eine zuvor gewogene Platinschale gegeben und unmittelbar darauf das Gewicht dieser Menge der Auflösung bestimmt. Dieses betrug 285 Gran, die Auflösung wurde verdunstet und der erhaltene Salzrückstand so lange sorgfältig erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme desselben mehr Statt fand. Die Salzmenge, welche die Auflösung hierdurch lieferte, betrug 18 Gran.

Dies giebt folgende Verhältnisse:

Salz . . .	6,32	1,00
Wasser von + 80° R.	93,68	14,98
	100,00.	

b) Eine bei der Siedhitze concentrirte Auflösung wurde dem Erkalten überlassen, bis sie eine Temperatur von + 70° R. angenommen hatte, von der hellen Auflösung wurde ein Theil auf dieselbe Weise wie im vorigen Versuch behandelt; 131,5 Gran der Auflösung gaben 7,5 Gran Weinstein.

Hiernach berechnen sich:

Salz	5,62	1,00
Wasser von + 70° R.	94,38	16,77
	100,00.	

c) Eine bei der Siedhitze concentrirte Auflösung, über Salzüberschuss stehend, deren Temperatur während des Erkaltens bis auf + 60° R. herabgesunken war, lieferte von 223 Gran Flüssigkeit 9,7 Gran Salz.

Digitized by Google

That ein sehr auffallendes Verhältniss darbietet bei den Temp. von 20 bis 15° R., indem die Auflösungscapacität so bedeutend abnimmt, dass wir wiederholte Versuche angestellt haben, um uns von der Richtigkeit dieses Verhaltens zu überzeugen. Durch dieses Verhalten erklären sich auch die Differenzen, welche in den frühern Angaben über die Auflöslichkeit des Weinsteins bei der mittleren Temperatur vorhanden sind. Es zeigt dieses Verhältniss, wie nothwendig es sey, bei genauen Angaben über die Auflöslichkeit der Körper die Bestimmung der Temperatur nicht fehlen zu lassen. Zwischen 15 — 20 Gran betragen die Differenzen in den Quantitäten des zur Auflösung erfoderlichen Wassers gegen 100 Procent. Die Auflöslichkeitslinie macht hier solche Sprünge, wie sie von einem andern Salze schwerlich bekannt sind.

3) Bei der Vergleichung der Versuche über die Auflöslichkeit des Weinsteins bei den Temperaturen von 15° R., finden wir eine sehr bedeutende Differenz in den Resultaten h. i. k. Wir haben absichtlich auch diese Versuche wiederholt, aber wesentlich dieselben Resultate erhalten. Die grosse Differenz unter denselben kann daher nicht in einem möglichen Fehler, sondern muss in der Natur der Sache liegen, und hat wahrsheinlich folgenden Grund: Die in h. erhaltene Auflösung von 15° R. war dargestellt worden durch allmähliges Erkalten einer in der Siedhitze concentrirten Auflösung; die Auflösung in k. aber war durch directes anhaltendes Einwirken von Wasser von 15° R. auf das Salzpulver erhalten worden. Durch das Erkalten der Auflösung in h. schied sich der Theil des Salzes, welcher bei niederer Temp. nicht in Auflösung bleiben konnte, in Krystallen aus. Ausser diesem Theile wurde aber noch ein Theil Salz ausgeschieden, und zwar der der Differenz zwischen h. u. k. gleichkommende Theil, dadurch, dass die krystallisirt ausgeschiedenen Salztheile auf die noch in der Auflösung befindlichen gleicharti-

Digitized by Google

gen Molekülen anziehend wirken und dadurch diesen Theil noch abscheiden. Es beruht dieses also auf demselben Grunde, wie die Erscheinung, dass eine Salzflüssigkeit, welche dem Krystallisiren unterworfen worden ist, keine bei der vorhandenen Temperatur mehr gesättigte Auflösung darstellt.

Ueber die Zusammensetzung des Caffeins;

von

C. H. Pfaff in Kiel und Just. Liebig.

Einer von uns hat in Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Physik und Chemie I. p. 487. die Darstellung und die hauptsächlichsten Eigenschaften des Caffeins beschrieben. Wir haben uns vereinigt, um über die Zusammensetzung dieses Körpers durch neue Versuche jeden Zweifel zu verbannen. Bei den früheren Analysen des Caffeins wurde diese Substanz nicht in dem Grade der Reinheit angewandt als es später gelang, sie darzustellen und die Differenz derselben findet darin ihre Erklärung.

Wir haben der Bereitungsart nichts weiter hinzuzufügen, als dass die Abkochung des rohen Caffe, nachdem sie mit Bleizucker gefällt worden war, mit Bleioxydhydrat so lange gekocht wurde, bis eine neue hinzugefügte Portion desselben nicht mehr gelbbraun gefärbt wurde. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man durch Krystallisation eine grosse Menge Caffein. Man kann übrigens auch das aufgelöste Bleisalz durch Schwefelwasserstoff oder durch Schwefelsäure vorher ausfällen. Das zuerst krystallisirende Caffein ist stets etwas gefärbt, man reinigt es auf die Weise, dass man es nochmals

Digitized by Google

mit etwas Bleioxydhydrat und Knochenkohle kocht und alsdann krystallisiren lässt. Durch wiederholte Krystallisationen, welche seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser wegen sehr leicht vor sich gehen, und durch jedesmaliges starkes Auspressen zwischen Druckpapier, erhält man es blendend weiss und von reinem Seidenglanz. Es lässt sich in verschlossenen Gefässen leicht sublimiren. Das Caffein enthält Krystallwasser. Wenn man es erhitzt, so verliert es seinen Glanz und lässt sich leicht zu einem zusammenhängenden Pulver zerreiben, was vor dem Trocknen, der Beschaffenheit der Krystalle wegen, sich durchaus nicht bewerkstelligen lässt.

1,000 Grm.	Caffein	verloren	bei	100° C.	—	0,078	Grm.	Wasser.
1,000	—	—	—	—	—	0,079	—	—
					Mittel	0,0785	Grm.	Was.

Mit Kupferoxyd verbrennt, liefert es ein Gasgemenge, in welchem sich der Stickstoff zur Kohlensäure im Verhältniss = 1 : 4 befindet.

Auf dieselbe Weise verbrannt lieferten:

I.	0,468 Gr.	Caffein	0,843 Gr.	Kohlensäure	und	0,225 Gr.	Wasser
II.	0,470 —	—	0,853 —	—	—	0,221 —	—

Berechnet man diese Analysen in 100 Theilen, indem man den vierten Theil des Volumens der Kohlensäure als Stickstoff in Rechnung bringt, so erhält man:

I.		II.	
49,77	—	49,96	Kohlenstoff,
5,33	—	5,32	Wasserstoff,
28,78	—	29,28	Stickstoff,
16,17	—	15,44	Sauerstoff.

Wenn man diese Gewichtsverhältnisse in Volumina berechnet, so erhält man als theoretische Zusammensetzung:

Digitized by Google

4 Atome	Kohlenstoff	3,05750	—	49,79 *)
5 —	Wasserstoff	0,31199	—	5,08
2 —	Stickstoff	1,77036	—	28,83
1 —	Sauerstoff	1,0000	—	16,30
		6,13985.		

Man kann das Caffein nach der theoretischen Zusammensetzung als eine Verbindung von einer Cyansäure, die halb so viel Sauerstoff enthält als die gewöhnliche, mit Aether betrachten, analog dem Cyansäure-Aether. Ein Aether von einer problematischen cyanigen Säure gebildet, würde bestehen aus $Cy^2 \frac{1}{2}O + (C^2H^4 + \frac{1}{2}OH^2) = C^4H^5N^2O$; diese Formel ist durchaus die nämliche als die des Caffeins. Der Sauerstoff des Caffeins verhält sich zum Sauerstoff des Krystallwas-

*) Um dieser Verhältnisse, welche der theoretischen Zusammensetzung wegen sehr merkwürdig sind, vollkommen gewiss zu seyn, haben wir Herrn Professor Wöhler veranlasst, von seiner Seite ebenfalls eine Analyse anzustellen. Seine Resultate sind folgende:

0,515 Grm. Caffein lieferten 0,930 Kohlensäure und 0,252 Wasser.

Ferner erhielt er von 0,150 Grm. bei 10,8° C. und 28″,1‴7 B 177,4 CC Gas; dies giebt für 100 Theile auf 0° und 28″ B. reducirt . . . . 114,06 CC Gas

0,100 Grm. Caffein liefern aber nach der ersten Analyse 0,180 Grm. Kohlensäure, welche in Cubikcentimeter ausgedrückt, geben . . . . . 91,21 CC Gas

100 Theile Caffein liefern mithin 22,85 CC Stickstoff.

22,85 verhält sich aber zu 91,21 genau = 1 : 4. Diese Analyse giebt mithin:

49,93 Kohlenstoff,
5,43 Wasserstoff,
28,97 Stickstoff,
15,67 Sauerstoff.

sers = 2 : 1, es giebt mithin beim Erhitzen ½ Atom Krystallwasser ab.

Wir bemerken noch, dass diese Analysen mit dem in Poggendorff's Annalen, Januarheft 1831 beschriebenen Apparate angestellt sind.

Ueber die Oxalsäure;

von

Gay-Lussac *).

Bekanntlich wird die Oxalsäure durch Einwirkung der Wärme zum Theil verflüchtigt und der Rest zu einem Gemenge von Kohlensäure und brennbarem Gase zersetzt. Da es vorzüglich meine Absicht war, die Natur dieses brennbaren Gases zu erkennen, so liess ich auf sehr reine Krystalle von Oxalsäure in einer Glasretorte Wärme nach und nach einwirken. Bei einer Temperatur von 98° C. war die Säure in vollem Fluss, bei 110° entwickelte sich mit dem Wasserdampf eine elastische Flüssigkeit, deren Volum in dem Maasse zunahm, als sich die Temperatur der Säure durch den Verlust ihres Krystallisationswassers vermehrte; bei 120° bis 130° war die Gasentwicklung äusserst rasch uud hielt bis zur vollständigen Zersetzung der Oxalsäure an. Die Untersuchung des entwickelten Gases ergab dasselbe, als ein Gemenge von 6 Theilen Kohlensäure und 5 Kohlenoxyd, welches Verhältniss im Lauf der Operation wenig variirte; gegen Ende derselben zeigte sich indessen die Kohlensäure in einem etwas stärkeren Verhältnisse.

Die Zersetzung der Oxalsäure durch eine gelinde Wärme

---

*) Annales de Ch. et de Phys. XLVI. 218.

macht mir die Mitwirkung der Schwefelsäure, bei der Zersetzung der Oxalsäure durch dieselbe, verdächtig, und ich habe wirklich gefunden, dass bei Anwendung dieser Säure die Oxalsäure bei derselben Temperatur merklich zersetzt zu werden beginnt, als wenn sie allein ist, nämlich bei 110 bis 115°. Eine wesentliche Verschiedenheit zeigt sich aber darin, dass man bei Anwendung der Schwefelsäure, nach Döbereiner, ein Gemenge von gleichen Volumen Kohlensäure und Kohlenoxyd erhält, während die Zersetzung der Oxalsäure für sich dieselben Gase in dem Verhältnisse von 6 zu 5 giebt.

Diese Verschiedenheit leitete mich zu der Vermuthung, dass bei der Zersetzung der Oxalsäure ohne Schwefelsäure sich ein anderes Produkt bilden müsse, um den Verlust an Kohlenoxyd zu erklären, und ein in dieser Absicht angestellter Versuch ergab, dass das von der Oxalsäure abgeschiedene Wasser sauer reagirte und Ameisensäure enthielt. Diese Säure zeigte sich anfangs nur in sehr geringer Menge, weil sie mit vielem Wasser verdünnt war, sie destillirte aber nach und nach concentrirter über und gegen Ende der Operation, wenn die Oxalsäure ausgetrocknet ist, hat sie einen sehr durchdringenden Geruch und einen pikanten Geschmack.

Nach dem gefundenen Verhältniss von 6 Volumen Kohlensäure und 5 Vol. Kohlenoxyd und bei der Annahme, dass das fehlende Volumen dieses letzteren Gases zur Bildung der Ameisensäure beigetragen habe, findet man, dass auf 12 Verhältnisse Oxalsäure sich ein Verhältniss Ameisensäure bilden müsse. Dieses theoretische Resultat scheint mir sehr gut mit der Erfahrung übereinzustimmen, jedoch habe ich mich nicht direct davon versichert. Es ist unbestreitbar, dass das Wasser und nicht die Oxalsäure der Ameisensäure den Wasserstoff geliefert hat, denn die Kohlensäure und das Kohlenoxyd hätten zu gleichen Volumen erzeugt werden müssen. Auch ist dieses eine nothwendige Folgerung aus der durch die Versu-

Digitized by Google

che von Dulong und Döbereiner hinreichend bekannten Natur der Oxalsäure. Ich muss noch bemerken, dass bei einer nicht zu schleunigen Zersetzung die Oxalsäure völlig zersetzt und nicht merklich verflüchtigt wird *).

Diese angeführten Beobachtungen scheinen für die Nothwendigkeit zu sprechen, die Oxalsäure nicht mehr von den beiden andern Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff, von der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd, zu trennen; sie könnte unter die Zahl der Säuren rangirt werden, in welchen das Radical zu zwei Aequivalenten enthalten ist und der für dieselbe passende Name würde Hypocarbonsäure seyn, nach Analogie der Hyposchwefel- und Hyposchweflichten - Säure u. s. w.; es ist aber vielleicht zweckmässig, diese Veränderung der Nomenclatur noch aufzuschieben.

Bemerkungen über die Oxalsäure;

von

E. Turner **).

In meiner kürzlich bekannt gemachten Abhandlung über die Oxalsäure ***) bemerkte ich, dass die sublimirte Säure eine Temp. von 330° F. ertragen könne, ohne zersetzt zu werden, während Gay-Lussac fand, dass die Krystalle in ihrem gewöhnlichen Zustande schon bei 230° F. zersetzt werden. Wegen des Widerspruchs in diesen Behauptungen

*) Was die Flüchtigkeit der Oxalsäure betrifft, so verweise ich auf die im XXXVIII. Bande des Archivs angeführten Versuche von E. Turner und von mir. Br.

**) The philos. Magaz. and Annal. of Philos. N. 1. X. 348.

***) S. Archiv B. XXXVIII. S. 159.

Digitized by Google

und da zugleich eine richtige Kenntniss dieser Thatsachen erforderlich ist, um einen interessanten Punkt der Theorie, die Wirkung der Schwefelsäure auf die Oxalsäure, aufzuklären, hielt ich es für angemessen, diesen Gegenstand einer wiederholten Untersuchung zu unterwerfen.

Bei diesen Versuchen bediente ich mich der Hitze eines kleinen Quecksilberbades, unter welchem eine Weingeistlampe sich befand. Die Säure wurde in eine unten zugeschmolzene Glasröhre gegeben, die mit dem Quecksilberapparate in Verbindung gebracht worden war. Die Temperatur wurde durch ein Thermometer bestimmt, dessen Kugel während der ganzen Dauer des Versuchs in das Quecksilberbad tauchte. Oxalsäure, welche nur 1 Aequivalent Wasser enthält, sie mag durch blosses Erhitzen der gewöhnlichen Krystalle, oder durch Sublimation bereitet worden seyn, erträgt eine Temperatur von 330° F., ohne weder Wasser noch Gas auszugeben.

Als das Thermometer von 330° zu 340° F. gestiegen war, begann allmälig Gas aufzutreten, welches sich bei 370° F. rasch entwickelte. Ich fand demnach meine frühere Angabe richtig. Es folgt aus diesem Versuch, dass zur Sublimation der Oxalsäure eine Temperatur von 330° F. die geeignetste ist; sie sublimirt dann sehr rasch und ohne Verlust durch Zersetzung zu erleiden. Ehe die Säure aber diesem Hitzgrade ausgesetzt wird, muss sie bei einer niedern Temperatur so weit als möglich getrocknet werden.

Aus der Richtigkeit meines Versuches folgt aber nicht, dass Gay-Lussac sich geirrt habe. Wenn wir auch rücksichtlich der genauen Bestimmung des Grades, bei welchem die Zersetzung statt findet, abweichen, so finde ich doch, dass die krystallisirte Oxalsäure, welche auf ein Aequivalent wahrer Säure drei Aequivalente Wasser enthält, bei einer niedrigern Temperatur zersetzt wird als dieselbe Säure, nachdem ihr zwei Aequivalente Wasser entzogen worden sind.

Digitized by Google

Als ich den Versuch mit Oxalsäure anstellte, welche den vollen Wassergehalt besass, ganz auf dieselbe Weise wie mit der in der Wärme eines Sandbades völlig effloreseirten, fand ich, dass bei 209° F. die Schmelzung eintrat, so wie Gay-Lussac angiebt und nicht bei 220° F., wie ich beim Erhitzen einiger Krystalle fand, welche wahrscheinlich schon etwas Krystallwasser verloren hatten. Bei 230° F. blieb die geschmolzene Masse ganz ruhig und gab nnr etwas Wasser aus, aber kein Partikelchen Gas. Bei 240° F. erschien kaum eine Spur und sehr wenig selbst bei 270° F. Selbst bei 290° F. war die Gasentwicklung nicht reichlich, obwohl wegen des heftigen Entweichens von Wasserdünsten ein starkes Aufkochen statt fand. Bei 310° wurde aber viel Gas frei und bei 320° war die Entwicklung sehr rasch. Bei einem zweiten mit aller Sorgfalt unternommenen Versuche erhielt ich dieselben Resultate. Es geht daher aus diesem Versuche hervor, dass die Oxalsäure, in dem Zustande, in welchem sie aus ihren Auflösungen auskrystallisirt, bei einer beträchtlich niedrigern Temperatur sich zersetzt, als wenn sie nur ein Aequivalent Wasser enthält.

Durch meine Beobachtungen über die Zersetzung der Oxalsäure mit Schwefelsäure bin ich bewogen, von der Erklärung abzuweichen, welche Gay-Lussac hierüber gegeben hat. Ich liess auf sublimirte Oxalsäure eine beträchtliche Quantität starker Schwefelsäure wirken, es zeigte sich ein Aufbrausen, als ich die Mischung einige Minuten in einem Gefäss mit kochendem Wasser erwärmt hatte. Die Einwirkung war zwar langsam, aber vollkommen und anhaltend und das entwickelte Gas bestand, wie gewöhnlich, aus gleichen Maassen Kohlenoxydgas und Kohlensäure. Das Aufbrausen wurde stärker bei 220° und noch mehr bei 230°; und doch gab dieselbe Säure, als sie rein für sich erhitzt wurde, keine Spur von Gas bei 330°. Wenn die mit Kry-

Digitized by Google

stallwasser gesättigte Säure mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermischt wird, so wird sie fast bei derselben Temperatur zersetzt, als wenn sie zwei Drittel ihres Wassergehalts verloren hat, indem bei 220° F. ein mässiges Aufbrausen statt findet; während sie für sich bis zu 230° F. erhitzt werden kann, ohne dass Zersetzung eintritt. Da die Temperatur bei allen diesen Versuchen durch dasselbe Thermometer bestimmt wurde, so sind sie völlig unabhängig von irgend einem Irrthum rücksichtlich der Graduirung des Instruments. Es lässt sich daher schliessen, dass die Zersetzung nicht allein von der Wirkung der Hitze abhängt, und wir müssen fortfahren, wie ich glaube, diese Erscheinung nach den bisher angenommenen Grundsätzen zu erklären.

Rücksichtlich der Zusammensetzung des Gases, welches aus der mit Krystallwasser völlig gesättigten Säure sich entwickelt, wenn sie durch Hitze zersetzt wird, stimme ich mit Gay-Lussac überein. Das Verhältniss des Kohlenoxydgases zur Kohlensäure ist nach meinen Beobachtungen wie 5. 6. Eine ähnliche Mischung entwickelt die Säure, nachdem ihr zwei Drittel Wasser entzogen worden sind, im Fall man die Hitze allmälig wirken lässt; wenn aber die Zersetzung rasch eingeleitet wird, so habe ich im Allgemeinen eine geringere Proportion von Kohlenoxydgas erhalten. Bei meinem Versuch stieg dieses Gas nicht über 31 Procent. Der Behauptung Gay-Lussac's über das Auftreten der Ameisensäure und der Erklärung, welche derselbe über deren Entstehung giebt, pflichte ich ganz bei.

Digitized by Google

Versuche über die Gallussäure;

von

H. Braconnot *).

Die, nach der von mir angegebenen sehr einfachen Bereitungsmethode dargestellte, Gallussäure hielt ich für völlig frei von fremden Substanzen, weil sie sehr weiss ist und die Gallerte nicht fällt. Nach Berzelius aber soll man nur durch Sublimation reine Gallussäure erhalten, und die auf nassem Wege bereitete eine sehr grosse Menge chemisch mit ihr verbundenes Tannin enthalten. Um hierüber Gewissheit zu bekommen, habe ich mit beiden Säuren vergleichende Versuche angestellt, wornach beide Körper wesentlich verschieden sind, und ich werde deshalb die auf nassem Wege bereitete Säure Gallussäure und die durch Sublimation dargestellte Pyrogallussäure nennen.

Sehr weisse Gallussäure, in welcher Hausenblase keine Spur von Tannin erkennen liess, wurde gelinde erhitzt, so dass kein Sublimat entstehen konnte. Sie löste sich dadurch in eine Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten krystallisirte, viel Gallussäure enthielt und eine braune Materie, die mit Hausenblase einen starken Niederschlag gab.

Dreissig Grammen gehörig ausgetrockneter Gallussäure wurden nach und nach in einem passenden Apparate erhitzt, um die sublimirte Säure zu erhalten; diese wog nur drei und einen halben Gramm, war sehr weiss, und doch wurde die wässerige Lösung derselben durch Hausenblase gefällt. Der Rückstand dieser Sublimation enthielt eine Art Tannin, welches von dem in den Galläpfeln enthaltenen verschieden ist, und Pyrogallussäure, aber keine Spur von Gallussäure, und es scheint nach diesen Resultaten, dass die Elemente der Gal-

*) Annales de Chim. et de Ph. XLVI. 206.

Digitized by Google

lussäure durch die Einwirkung der Wärme sich in einer anderen Anordnung vereinigen, wodurch eine tanninartige Substanz und Pyrogallussäure entstehen.

Nach **Berzelius** röthet die sublimirte Säure nicht das Lackmus, wovon ich jedoch das Gegentheil gefunden habe, auch selbst, wiewohl viel schwächer als die gewöhnliche Gallussäure, wenn die tanninartige Substanz durch Behandlung mit Zinndeutoxyd völlig abgeschieden war.

Die Pyrogallussäure schmeckt frisch und bitter, erfordert höchstens 2¼ Theile Wasser von + 13° C. zur Auflösung, während die Gallussäure dazu 100 Theile Wasser von derselben Temperatur erfordert; sie löst sich in Aether und wird durch eine zweite Sublimation grösstentheils zersetzt, wobei eine tanninartige Substanz oder Kohle zurückbleibt. Die Lösung in Wasser ist völlig farblos, färbt sich aber nach und nach bei Einwirkung der Luft, und es scheidet sich eine braune Substanz ab, die die Eigenschaft des Ulmins besitzt und bei Erhitzung des verdunsteten Wassers mehr und mehr zunimmt, bis endlich alle Säure nach einigen Tagen zersetzt ist.

Durch einen Zusatz von Eisenoxydsulfat zu einer Lösung der Pyrogallussäure wird diese augenblicklich durch den Sauerstoff des Eisenperoxydes zersetzt. Es entsteht eine sehr dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher bei freiwilliger Verdunstung farblose durchsichtige Krystalle von Eisenoxydsulfat sich abscheiden, von denen man durch Behandlung mit Alkohol leicht die braune Substanz abscheiden kann. Die alkoholische braune Auflösung enthält kein Eisen und hinterlässt durch Abrauchen bei gelinder Wärme einen Rückstand, der mit Wasser eine sehr saure und adstringirend schmeckende Auflösung bildet, welche freie Schwefelsäure und eine tanninartige, mit Hausenblase einen starken Niederschlag gebende Substanz enthält.

Digitized by Google

Eisenprotoxydsulfat färbt die Lösung der Pyrogallussäure schwärzlichblau. Auch durch einen geringen Zusatz von Eisenperoxydsulfat, so dass nur ein Theil der Säure zersetzt wird, wird durch das sich bildende Eisenprotoxydsulfat dieselbe Farbe hervorgebracht.

Diese Reagentien verhalten sich ganz anders mit der Gallussäure: denn bekanntlich bringen die Eisenperoxydsalze mit derselben sogleich eine schönblaue Farbe hervor, während die Eisenprotoxydsalze sich ganz unwirksam verhalten.

Wenn man salpetersaures Silber oder salpetersaures Quecksilberoxydul einer wässrigen Lösung der Pyrogallussäure zusetzt, so wird augenblicklich sämmtliches Metall im regulinischen Zustande gefällt. Eine gesättigte Auflösung von reiner Gallussäure wird durch salpetersaures Silber nur nach einiger Zeit braun, unter Abscheidung von regulinischem Silber. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen orangegelben Niederschlag, welcher nach und nach schmutzig grün wird.

Mit concentrirter Schwefelsäure gelinde erhitzt, wird die Pyrogallussäure nicht gefärbt und erleidet keine merkliche Zersetzung, was sehr merkwürdig ist. Auf gleiche Weise behandelte ich gereinigte Gallussäure, in der Absicht, eine tanninartige Substanz darin aufzusuchen. Die Flüssigkeit erhielt eine schöne Purpurfarbe, welche durch Zusatz von Wasser verschwand, wobei sich krystallisirte Gallussäure abschied. Bei stärkerer Erhitzung der Gallussäure-Auflösung mit concentrirter Schwefelsäure erhält sich die Purpurfarbe zum Theil, aber die Gallussäure wird fast gänzlich in ein schön braunes Pulver umgebildet, welches die Eigenschaften des Ulmins besitzt, ohne Erzeugung von tanninartiger Substanz.

Von den Verbindungen der Pyrogallussäure mit den Basen habe ich nur die pyrogallussaure Alaunerde untersucht, welche man durch Auflösen der frischgefällten, gelatinösen

Digitized by Google

Alaunerde in Pyrogallussäure leicht erhält. Es entsteht dadurch eine sehr herbe Flüssigkeit, welche sich durch Erwärmen stark trübt und beim Erkalten wieder durchsichtig wird, so wie die essigsaure Alaunerde. Mit Hausenblase bringt sie ein opakes, weisses, sehr starkes Coagulum hervor. Die pyrogallussaure Alaunerde ist krystallisirbar. Sie scheint das Lackmuspapier stärker zu röthen als die Pyrogallussäure, als ob in diesem Verhältnisse die Alaunerde auch die Rolle einer Säure spiele. Die gallussaure Alaunerde hat mir analoge Eigenschaften gezeigt.

Die von Berzelius aufgestellte Meinung, dass die reine Gallussäure noch viel Tannin enthält, veranlasste mich, dieses letztere mit der sublimirten Säure zu verbinden zu suchen, um so eine der Gallussäure ähnliche Substanz zu reproduciren, allein alle meine Versuche blieben ohne Erfolg.

Aus den angeführten Beobachtungen glaube ich folgern zu können:

1) Dass die auf nassem Wege bereitete und durch Thierkohle gehörig gereinigte Gallussäure als reine und isolirte Säure betrachtet werden kann.

2) Dass sie durch Einwirkung der Wärme in eine tanninartige Substanz und in Pyrogallussäure umgebildet wird.

3) Endlich, dass man durch Verbindung dieser mit Tannin die Gallussäure nicht reproduciren kann.

Ueber die depotenzirende Wirkung des Ammoniaks auf den Platinschwamm;

von

J. W. Döbereiner.

Die von Böttger (S. Schweigger-Seidel's neues Jahr-

Digitized by Google

buch der Chemie und Physik Bd. 3. S. 370 ff.) beobachtete Vernichtung der Zündkraft des Platinschwammes durch Eintauchen desselben in ammoniakhaltige Luft ist eine recht interessante Erscheinung, und so analog der von Wetzlar beobachteten Veränderung des electrischen Zustandes des Eisens durch Eintauchen desselben in salpetrige Säure oder in eine saure Auflösung des Silbersalpeters, dass sie wohl nicht anders als vom electrischen Gesichtspunkte aus richtig beurtheilt und commentirt werden kann, wie dies bereits von Schweigger (a. a. O. S. 175 ff.) auf eine sehr scharfsinnige Art geschehen ist.

Ich war anfangs geneigt, jene depotenzirende Wirkung des Ammoniaks als das Resultat einer Capillaraction zu betrachten, indem ich mir vorstellte, das Ammoniak verdränge die in den Zwischenräumen des Platinschwammes enthaltene Luft und occupire nachher dieselben mit einer Kraft, die weder von der atmosphärischen Luft noch vom Wasserstoffgas ohne Mitwirkung der Wärme besiegt werden könne, weil Holzkohle, die bis zur Sättigung mit Ammoniakgas beladen und in eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre eingeschlossen erhalten ist, auf zugelassene atmosphärische Luft eine so schwache Tension äussert, dass das Volumen der letztern fast gar nicht vermehrt wird. Aber diese meine erste Ansicht änderte sich sehr bald, wie ich angefangen hatte, den Gegenstand experimentirend zu behandeln, besonders wie ich durch wiederholte Versuche die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass Kohlensäure und Salzsäuregas, welches letztere bekanntlich von porösen Körpern in derselben Menge wie das Ammoniakgas absorbirt wird, auf den Platinschwamm eine Wirkung äussern, die der des Ammoniaks ganz entgegengesetzt ist, dass sie nämlich die Zündkraft desselben vielmehr erhöhen als schwächen.

Digitized by Google

Auch der Iridiumstaub (von welchem ich in Schweigger-Seidel's neuen Jahrbuch gezeigt habe, dass er viel zündender ist als Platinschwamm) und der Platinmohr verlieren augenblicklich ihre Zündkraft, wenn man sie dem Einflusse des Ammoniaks aussetzt, erlangen aber dieselbe in ihrer ganzen Stärke wieder, wenn man sie schwach erwärmt oder mit Salzsäuregas anhaucht. Der Platinmohr wird jedoch nicht ganz kraftlos, denn er bestimmt das Ammoniak, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen und sich in Stickgas und Wasser zu verwandeln. Diese Wirkung ist aber nur schwach und hört nach einiger Zeit ganz auf. Ob auch der Iridmohr, welcher viel zündender als der Platinmohr ist, sich gegen Ammoniak eben so wie dieser oder anders verhalte, konnte ich nicht untersuchen, weil ich von demselben eine nur geringe Menge, die zu andern Versuchen bestimmt ist, besitze.

Dem Herrn Candidaten Böttger sey hiermit für seine schöne Entdeckung mein Dank dargebracht. Möge jeder Besitzer meiner Platin- und Iridfeuerzeuge dieselbe benutzen, d. h. den Apparat vor dem Einflusse jedes ammoniakalischen oder schwefelammonischen Duftes, welcher die Zündkraft des Platin- und Iridschwammes vernichtet, entfernt halten.

Ueber die Zersetzung des Alkohols durch Chlor;

von

Justus Liebig.

Mit einer Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol beschäftigt, habe ich folgende Resultate erhalten:

1) Leitet man trocknes Chlorgas durch absoluten heissen Alkohol, so lange bis keine Salzsäure mehr gebildet wird, so

erstarrt der Alkohol zuletzt zu einer weissen krystallinischen Masse.

2) Diese Krystalle bestehen aus einem eigenthümlichen Körper, den ich vorläufig Chloral (Chlor und Alkohol) nennen will, mit Wasser.

3) Der reine Chloral besteht aus Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff, ist flüssig, schwerer wie Wasser und darin löslich.

4) Der Chloral bildet mit Wasser zwei Verbindungen, wovon die eine krystallisirbar, die andere ein weisses im Wasser unlösliches Pulver darstellt.

5) Durch wässrige Alkalien wird der Chloral in einen neuen Chlorkohlenstoff und in Ameisensäure verwandelt.

6) Der neue Chlorkohlenstoff wird auch durch Destillation von chlorigsaurem Kalk mit Weingeist erzeugt.

7) Auch wird er durch die Einwirkung von chlorigsaurem Kalk auf Brenzessiggeist gebildet.

Ueber das zur tropfbaren Flüssigkeit verdichtete salzsaure und kohlensaure Gas;

von

J. H. Niemann, Glasbläser und Mechanicus in Alfeld.

Die gelbliche Färbung des durch Druck seiner eigenen Atmosphäre zu einer tropfbaren Flüssigkeit condensirten Hydrochlorgases ist vermuthlich organischen Ursprungs.

Durch mehrere Versuche und Beobachtungen hat sich meine, in der Abhandlung über condensirte Gase in Bran-

Digitized by Google

des Archiv, Bd. XXXVI. St. 2., aufgestellte Behauptung, als sey die gelbliche Färbung des tropfbar flüssigen Hydrochlorgases naturgemäss, als unstatthaft erwiesen, indem es mir geglückt ist, sie völlig farblos und wasserklar zu erhalten. Das einfachste Verfahren besteht darin, dass man die condensirte Salzsäure dem directen Sonnenlichte aussetzt, wodurch sie sich nach und nach entfärbt, welches letztere man nur der bleichenden Eigenschaft des Lichtes zuschreiben kann.

In diesem Zustande gleicht sie der Kohlensäure an Farblosigkeit, lichtbrechender Kraft und Flüssigkeit, so dass es schwer hält, sie davon zu unterscheiden. Unter gleichen Umständen erwärmt, erfordert sie einige Grade mehr Wärme zum Sieden als die Kohlensäure. Die übrigen Eigenschaften sind die schon angegebenen.

Es kostete mir manchen Versuch, das gelbfärbende Princip ausfindig zu machen. Die wasserhelle Schwefelsäure gab keine Spur von Selen und Eisen, noch das Ammoniak-Muriat einem Jod- oder Brom-Gehalt durch die bekannten Reagentien zu erkennen.

In einem, mit sehr gelbgefärbtem tropfbarflüssigen Hydrochlorgase (obschon dieser letzte Ausdruck höchst illegal ist und klingt, so kann man doch, will man eine weitläuftige Umschreibung jedesmal vermeiden, nur am verständlichstem diesen gebrauchen, um die liquide Salzsäure in dieser Form von der gewöhnlichen an Wasser gebundenen Salzsäure zu untercheiden) gefülltem Rohr, wurde selbiges von dem krystallisirten, und an der, dem Gase zugekehrten Seite in feinen Nadeln emporgeschossenen Ammoniak-Bisulphat abdestillirt, wodurch die obersten Theile desselben ganz orange gefärbt zurückblieben, das Rohr dann geöffnet und die obersten Krystalle mittelst eines Glasstabes herausgenommen, in Wasser gelöst und neutralisirt: es

Digitized by Google

bildete sich eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die sich bei Prüfung auf Metalle, Jod und Brom indifferent verhielt, aber bei einigen durch dieselbe hindurch getriebenen Chlorgasblasen sogleich entfärbt wurde, was relativ auf das Vorhandenseyn eines organischen Stoffes schliessen lässt.

Dass die gelbfärbende Substanz auch kein condensirtes Chlor ist, beweisst, ausser der gelblichen Farbe der wässrigen Lösung der Krystalle, auch der Umstsnd, dass wenn eine durch organische Körper bräunlich gefärbte Schwefelsäure zur Zerlegung des salzsauren Salzes angewandt, diese nicht entfärbt wurde, was jedesmal bei vorhandenem Chlor geschieht.

Das Hydrochlorgas scheint im condensirten Zustande zu dieser Färbung nur eines unendlich geringen, gar nicht zu vermeidenden Antheils organischer Materie zu bedürfen, vielleicht nur einiger Sonnenstäubchen, die, des sorgfältigen Reinigens ungeachtet, in der Glasröhre enthalten sind, oder sonst hinzukommen.

Einst hatte ich Gelegenheit, mich hiervon direct zu überzeugen, indem ich ein durch Zufall hineingerathenes, durch die Schwefelsäure aber schon verkohltes Stückchen Holz von der Grösse eines Sandkorns, in den kurzen Schenkel der Röhre brachte, und dann von der völlig farblosen Salzsäure (d. i. condensirtem Hydrochlorgase) durch Handwärme etwas überdestillirte: schon nach einigen Stunden hatte sie eine intensiv gelbe Farbe angenommen, welcher Versuch oft durch Zurückgiessen und neue Destillation wiederholt wurde, ohne dass der organische Körper scheinbar an Volum eingebüsst hatte.

Durch das Gesagte will ich indess keineswegs eine mögliche Färbung durch Eisen in Abrede stellen, diese beurkundet sich aber durch eine röthlichere, der wässrigen Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds sich nähernde Farbe,

Digitized by Google

sondern nur beweisen, wie leicht ein in der Chemie Ungeübter durch Umstände irregeführt werden kann, von denen die eigentliche Ursache etwas verborgen liegt.

Einigemal erhielt ich bläuliche und grünliche Färbungen, welche erstere man am leichtesten der Gegenwart von Kupfer, letztere der von Kupfer und gelbgefärbter Säure zuschreiben kann.

II.

Die Druckgrösse, bei welcher die Kohlensäure tropfbar flüssige Form annimmt, ist bei verschiedenen Concentrations-Graden der zur Zersetzung des kohlensauren Salzes angewandten Schwefelsäure verschieden.

Um zu versuchen, ob die Stärke der zur Zerlegung des kohlensauren Salzes, behufs Verdichtung des kohlensauren Gases, angewandten Säure, Einfluss auf die Druckgrösse habe, machte ich einige Versuche, und fand folgendes als Resultat:

Es wurde kohlensaures Ammoniak zerlegt, und das resultirte kohlensaure Gas, zu einem Liquidum verdichtet, erforderte bei + 10° Reaumur, wenn zur Zerlegung eine Schwefels. von 1,840 Sp. Gew. angew. wurde, 58 Atm. Druck.

—	—	1,700	—	—	—	50	—	—
—	—	1,500	—	—	—	49	—	—
—	—	1,300	—	—	—	46	—	—
—	—	1,100	—	—	—	44	—	—

Mit ziemlicher Bestimmtheit lässt sich als der, den Druck vermindernde Bestandtheil das Wasser angeben, für welches kohlensaure Gas bis zu einem gewissen Grade eine grosse, selbst die Schwefelsäure übertreffende, Capacität besitzt. Analog mit andern Flüssigkeiten ist anzunehmen, dass durch den hinzukommenden fixeren Bestandtheil der Siedepunkt der Kohlensäure erhöht, und die Expansivkraft des

Digitized by Google

Gases für eine gegebene Temperatur vermindert sey. Ich folge nämlich der Annahme, dass alle coerciblen Gase über ihren resp. Sidepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck hinaus erwärmte Flüssigkeiten sind, wenn auch dieser Siedepunkt vielleicht 100 und mehr Grad unter dem Frostpunkte des Wassers liegen sollte, und dass alle diese Flüssigkeiten eine Anzahl Grade unter dem Siedepunkte auch einen Gefrierpunkt haben, wo sie feste Form annehmen. Diese Analogie mit andern Flüssigkeiten beweisst sich auch dadurch, dass z. B. das Ammoniakgas, kurz vorher ehe es flüssige Form annimmt, sich förmlich in weissen wolkigten Dämpfen darstellt, welche sich dann wie Wasser-Nebel niederschlagen. Zwar ist dies bei einigen, z. B. der Kohlen- und Salzsäure nicht der Fall, man sieht sie wenigstens nicht, allein dies kann in einem veränderten Aggregat-Zustande seinen Grund haben.

III.

Ausserordentliche Kälte bei Annahme gasiger Form der liquiden Kohlensäure.

Eine Röhre mit flüssiger Kohlensäure, deren Volum im Gaszustande etwa 50 bis 60 Cubic-Zoll betrug, wurde, nachdem von der in selbiger enthaltenen Lösung des sauren schwefelsauren Ammoniaks in concentrirter Schwefelsäure einige Tropfen unter die Kohlensäure in den kurzen Schenkel gebracht waren, bei + 15° R. durch eine Haarröhre geöffnet, wodurch selbige binnen 3 Sekunden fast gänzlich ausströmte. Bei — 15° R. war im vorigen Winter die Lösung nicht erstarrt. Durch Gasannahme der vorher flüssigen Kohlensänre erhielt nicht allein die äussere Glaswand eine dicke Eisdecke von niedergeschlagener Luftfeuchtigkeit, sondern auch die paar Tropfen der schon berührten schwefelsauren Lösung waren in Form eines baumwollenen Flockens gefroren, und es vergingen beinahe 30 Sekunden, ob-

Digitized by Google

schon ich das Gefäss auswärts mit der Hand einigemal berührte, ehe das Gefrorene wieder flüssig wurde; hiernach zu urtheilen, war die Temperatur inwendig wenigstens — 30° R., eine solche Wärmemenge wird dabei gebunden.

Ueber die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure;

von

F. Wöhler und Justus Liebig *).

Die Zusammensetzung der Schwefelweinsäure, welche mit der Aethererzeugung in einer so nahen Beziehung steht, ist von drei Chemikern auf eben so viel verschiedene Arten angegeben worden.

Hennel betrachtet sie als eine Verbindung von ölbildendem Gase mit wasserfreier Schwefelsäure; Serullas nimmt in demselben Sinne noch eine gewisse Parthie Wasser an, die er mit ölbildendem Gas zu Aether verbunden betrachtet. Die Ansicht von Dumas und Boullay ist diesen beiden entgegengesetzt und nicht so leicht damit in Uebereinstimmung zu bringen. Sie nehmen an, dass die Weinschwefelsäure eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem Weinöl sey, welches auf 2 Kohlenstoff 3 Wasserstoff enthält.

Die Versuche von Hennel und Serullas stimmen also darin überein, dass in diesem Sinne Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie in dem schweren Kohlenwasserstoffgas sich befinden, und weichen darin von Dumas

---

*) In der Notiz, welche in Poggendorff's Annalen abgedruckt ist, haben sich einige Fehler eingeschlichen, wir geben sie deshalb mit der nöthigen Verbesserung wieder.

Digitized by Google

und Boullay ab, dass diese mehr Wasserstoff gefunden haben als diesem Verhältnisse entspricht, und weniger Sauerstoff als erforderlich wäre, um mit diesem Wasserstoff Wasser zu bilden.

Die Richtigkeit der Serullas'schen und Hennel'schen Ansicht lässt sich direct nicht erweisen, weil man die Säure selbst nicht isolirt der Analyse unterwerfen kann und indirect, das heisst durch Analyse der schwefelweinsauren Salze, ist es leicht denkbar, dass man auf solche Verschiedenheiten stösst, die das Ganze zu einem blossen Wortstreite machen. Man nehme z. B. an, die schwefelweinsauren Salze enthielten Krystallwasser, welches sich nicht entfernen lässt, ohne dass die Säure dadurch zersetzt wird, und es ist denkbar, dass, wenn in dem einen Salz die Säure als eine Zusammensetzung von Aether mit Schwefelsäure betrachtet werden kann, sie in dem andern als eine Verbindung von Alkohol mit Schwefelsäure sich darstellt.

Die Unrichtigkeit der Ansicht von Dumas und Boullay lässt sich hingegen viel leichter beweisen. Wir haben eine Analyse des schwefelweinsauren Baryts in einem sehr grossen Maasstabe angestellt, mit Hülfe des Apparates, der im Januarhefte v. J. der Poggendorffschen Annalen beschrieben ist, wir glauben, dass die Resultate, welche wir erhielten, geeignet sind, diesen Gegenstand zur Entscheidung zu bringen.

Der schwefelweinsaure Baryt, welcher zur Analyse verwendet wurde, war in wasserhellen sehr grossen quadratischen Tafeln krystallisirt. Wir versuchten dieses Salz von einem möglichen Gehalte an Krystallwasser zu befreien, allein dies gelang unter keinerlei Umständen. Bei dem Erhitzen werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, aber dieses weissgewordene Salz löste sich nachher nicht mehr vollständig im Wasser auf. Die Zersetzung, die hier vorgeht, findet bei jeder Temperatur über 20° statt.

Erhitzt man das Salz bis auf 25 bis 30°, so wird es, wie

Digitized by Google

bemerkt, weiss und lässt sich alsdann zu einem trocknen Pulver zerreiben, welches sich an der Luft nicht weiter veränderte, bei 40 bis 45° wurde es ebenfalls weiss, allein es liess sich alsdann keineswegs zerreiben, sondern die verwitterten Krystalle zerflossen sehr schnell an der Luft zu einer sehr sauren Flüssigkeit, die mit einer Menge schwefelsauren Baryt gemengt war. Die Anwendung der Luftpumpe, mit Wärme unterstützt, giebt kein besseres Resultat.

Aus diesem Verhalten geht augenscheinlich hervor, dass dieses Salz kein Krystallwasser enthält, sondern dass, wenn Wasser darin vorhanden ist, dieses zur Zusammensetzung der Säure gehört und ohne Zersetzung derselben nicht abgeschieden werden kann.

Da dieses Salz durch Erwärmung nicht getrocknet werden kann, so wurde es, um die Quantität der Base zu bestimmen, die es enthält, so trocken, als es an der Luft werden konnte, geglüht.

2,500 Grm. schwefelweins. Baryt hinterliessen	1,374	schwefel-
2,000 Grm. — — — —	1,100	sauren
4,000 Grm. — — — —	2,198	Baryt.

Dies giebt für 100 Theile im Mittel 54,986 schwefelsauren Baryt.

Eine andere Portion von diesem Barytsalz wurde ferner mit chlorsaurem und kohlensaurem Kali gemengt und verpufft; die Masse in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure gesättigt und durch Chlorbaryum gefällt.

4,300 Grm. schwefelweinsaurer Baryt lieferten auf diese Weise 4,830 schwefelsauren Baryt; dies giebt für 100 Theile Salz 112,32 schwefelsauren Baryt.

1,910 Grm. schwefelweinsaurer Baryt wurden ferner mit Kupferoxyde verbrannt und 0,855 Grm. Kohlensäure und 0,527 Grm. Wasser erhalten.

Digitized by Google

Berechnet man die Zusammensetzung nach diesen Daten, so erhält man in 100 Theilen:

54,986	schwefelsauren Baryt,
19,720	Schwefelsäure,
12,370	Kohlenstoff,
3,060	Wasserstoff,
9,864	Sauerstoff.
100,000.	

oder aus

54,986	schwefelsauren Baryt,	
19,720	Schwefelsäure,	
14,390	Kohlenwasserstoff	Alkohol,
9,100	Wasser	
1,260	dem Salze anhängendes Wasser,	
0,644	Verlust.	
100,000.		

Aus dieser Zusammensetzung ergiebt sich, dass der schwefelweinsaure Baryt

2 Atomen	Schwefelsäure,	
1 —	Baryt,	
4 —	Kohlenstoff	2 Atomen Alkohol,
12 —	Wasserstoff	
2 —	Sauerstoff	

enthält. Man kann die Schwefelweinsäure also als eine Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Alkohol oder, was wahrscheinlicher ist, als eine Verbindung von schwefelsaurem Hydrat mit ölbildendem Gas betrachten.

Bei dieser Analyse haben wir zu bemerken, dass der schwefelweinsaure Baryt, ohne vorhergehendes Trocknen, der Verbrennung unterworfen wurde; es ist daraus leicht ersichtlich, dass die Analyse etwas mehr Wasser ergeben musste, als der Zusammensetzung des Alkohols entspricht. Die Analyse giebt noch zu einer andern Bemerkung Veran-

Digitized by Google

lassung, welche zu sehr in die Augen fällt, als dass wir sie übergehen dürften.

Die Schwefelsäure nämlich, welche durch Verpuffung des Salzes bestimmt wurde, betrug an Gewicht etwas mehr als diejenige Quantität, welche mit Baryt nach dem Glühen desselben zurückbleibt, denn diese beträgt nur 18,51, während die erstere 19,72 pro C. ausmacht. Gay-Lussac hat ebenfalls auf 54,93 pro C. durch Glühen erhaltenen schwefelsauren Baryt durch Fällung des verbrannten Salzes 111,47, also ebenfalls etwas mehr als das doppelte Gewicht erhalten.

Man bemerkt ferner, wenn man die angegebenen Resultate auf Atome berechnet, dass man in pro C. etwas weniger Kohlenwasserstoff erhält als die Analyse ergeben hat. Dieser Umstand kann nur darin seinen Grund haben, dass sich beim Vermischen der Schwefelsäure mit absolutem Alkohol schwefelsäurehaltiges Weinöl, das von Serullas sogenannte *Sulfate double d'éther et d'hydrogène carboné*, erzeugt, von welchem eine kleine Quantität in die Zusammensetzung der weinschwefelsauren Salze eingeht.

Als Bestätigung der Richtigkeit der angegebenen Zusammensetzung lässt sich noch folgender Versuch betrachten. Wenn man nämlich krystallisirten schwefelweinsauren Baryt mit geglühtem kohlensauren Kali zusammenreibt und erhitzt, so erhält man, ohne dass sich das Salz schwärzt, durch die Destillation reinen Alkohol, der einen etwas ätherartigen Geruch besitzt. Dies beweisst ohnstreitig, dass die Schwefelweinsäure, wenigstens in dem Barytsalze, keinesweges, wie Serullas meint, als eine Verbindung von Aether und wasserfreier Schwefelsäure betrachtet werden kann.

Bei der Darstellung des schwefelweinsauren Baryts bemerkt man, insbesondere wenn zur Sättigung des Schwefelsäuregemisches ein kohlensaurer Baryt verwendet wird, der aus dem Schwefelbaryum durch kohlensaures Kali gefällt wurde, dass

Digitized by Google

die Flüssigkeit einen unerträglichen Knoblauchgeruch annimmt, der auch beim Abdampfen nicht verschwindet. Sättigt man das Gemisch geradezu mit Schwefelbaryum, so ist dieser besonders stark, und man erhält beim Abdampfen, wie es uns schien, ein Salz von anderer Form und geringerer Auflöslichkeit, als der schwefelsaure Baryt besitzt.

Bei der Verbrennung des schwefelweinsauren Baryts mit Kupferoxyd haben wir stets die Bildung von schwefliger Säure wahrgenommen, deren Entstehung wahrscheinlich darauf beruht, dass das weiche und schlüpfrige Barytsalz sich nicht so vollkommen mit Kupferoxyd zerreiben und zertheilen lässt, um einer Einwirkung des gebildeten metallischen Kupfers oder des Kohlenstoffs auf die Schwefelsäure vorzubeugen. Wir haben nicht unterlassen bei den Analysen, das durch Verbrennung gebildete Gas durch eine Röhre mit Bleisuperoxyd zu leiten, welche vor dem Chlorcalciumröhrchen angebracht war. Das in dem Oxyde condensirte Wasser wurde alsdann durch Erhitzung in die Chlorcalciumröhre übergetrieben.

Gegen die Meinung von Dumas, dass nämlich Unterschwefelsäure in der Schwefelweinsäure vorhanden sey, lässt sich noch ein anderer directer Beweis anführen. Leitet man nämlich Chlorgas durch aufgelösten schwefelweinsauren Baryt, so bleibt die Flüssigkeit klar und es wird kein schwefelsaurer Baryt gefällt; man weiss, dass die unterschwefelsauren Salze durch Chlor nicht in schwefelsaure oxydirt werden.

Die klare Flüssigkeit wird auch bei ganz gelindem Abdampfen nur wenig zersetzt, allein in dem Zeitpunkt, wo der schwefelweinsaure Baryt krystallisiren würde, setzt sich eine Menge körnig krystallinischer schwefelsaurer Baryt ab.

Leitet man über krystallisirten schwefelweinsauren Baryt trocknes Chlorgas und erhitzt, so erhält man etwas Aether und eine ziemlich bedeutende Menge Chlorkohlenstoff, der sich in Gestalt von öligen Tropfen abscheidet, und an

Digitized by Google

seinem durchdringenden, die Augen schmerzenden Geruch leicht erkannt wird.

Ueber die Zusammensetzung des Salicins;

von

Pelouze und Jules Gay-Lussac.

Wir haben in den *Annales de Chimie T. XLIV. p.* 220 die Analyse des Salicins mitgetheilt, dessen Zusammensetzung mit der des Essigäthers identisch zu seyn schien. Um die völlige Richtigkeit einer so merkwürdigen Thatsache ausser allem Zweifel zu setzen, sind wir veranlasst worden, diese Analyse zu wiederholen. Sie ist mit dem neuen Apparate und unter den Augen des Herrn Professor Liebig ausgeführt worden, und es fand sich, dass wir uns in dem Wassergehalte dieser Substanz geirrt haben. Dies rührte ohne Zweifel von den kleinen Quantitäten her, die wir zu unsern früheren Versuchen angewandt hatten. Indem wir diesmal 0,500 Grm. Salicin verbrannten, erhielten wir die folgenden Zahlen, welche mit einer Analyse, die Herr Professor Liebig ebenfalls anstellte, genau übereinstimmen:

55,49 Kohlenstoff,
6,38 Wasserstoff,
38,13 Sauerstoff.

Diese Zusammensetzung stimmt, dem Volumen nach, mit folgender überein:

4 At. Kohlenstoff,
5 — Wasserstoff,
2 — Sauerstoff.

Digitized by Google

Versuche über die Darstellung von Cyankalium aus Cyaneisenkalium und Bildung von Ameisensäure bei Zerlegung des wässrigen Cyankalium (blausauren Kalis) in der Hitze;

von

Ph. L. Geiger.

Veranlassung zu diesen Versuchen gab eine neue Vorschrift zur Bereitung der Blausäure von Clark in der *Lond. medic. Gazette, May* 1831.

Sie ist kürzlich folgende:

R. *Acidi tartarei gr. LXXII.*
Kali hydrocyanici crystallisati
(*Kali cyanati puri*) *gr. XXXII.*
Aqua purae. *Unz.* 1.

M.

Zuerst wird die Weinsteinsäure in einem kaum etwas über eine Unze fassenden starken Medicinglase gelöst, dann das trockne Cyankalium schnell zugesetzt, das Glas alsbald verstopft und in kaltes Wasser gesetzt: man befördert die Lösung durch öfteres Schütteln, wobei das Gefäss innen kalt gehalten werden muss, weil Wärme entsteht und setzt es dann 12 Stunden an einen kühlen Ort; hierauf giesst man die helle Flüssigkeit von dem gebildeten Weinstein ab. Die Lösung hielt jetzt nach Clark *gr. XIII.* wasserleere Blausäure in der Unze und etwa *gr. V.* Weinstein. Clark meint, diese Bereitungsart der Blausäure sey einfacher, sicherer und wohlfeiler als jede andere bis jetzt bekannte. Indessen abgesehen davon, dass eine solche Blausäure immer weinsteinhaltig ist, schien es uns schwierig, sich nach der von Clark gegebenen Vorschrift reines Cyankalium zu bereiten. Diese Vorschrift ist folgende:

Digitized by Google

„Käufliches blausaures Eisenoxydul-Kali (Cyaneisenkalium, Blutlaugensalz) wird gröblich zerstossen, dann einer mässigen Wärme ausgesetzt, bis es zerreiblicher wird, hierauf fein gepulvert und wieder mässig erhitzt, bis es in ein weisses Pulver verwandelt ist. 8 Theile Salz hinterlassen so 7 Theile einfach Cyaneisenkalium, diese bringt man (nach Clark 40 — 80 Unzen) in eine Flasche von geschmeidigem Eisen, z. B. in eine solche, worin Quecksilber aus Amerika versendet wird, in die Oeffnung schraubt man eine rechtwinklich gekrümmte Röhre, deren vorderes Ende mit einer gebogenen Glasröhre verbunden ist, die in ein Gefäss mit Wasser taucht; man umgiebt die Flasche in einem Windofen mit Kohlen und glüht so lange als sich noch Gas entwickelt. Das Cyaneisenkalium wird hiebei zerlegt, es bleibt Cyankalium mit Kohleneisen gemengt zurück, die Masse wird mit Wasser ausgezogen, filtrirt und das Cyankalium durch Verdampfen und Krystallisiren erhalten, welches in gelinder Wärme getrocknet, schnell in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden muss, da es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Wurde die Masse nicht hinreichend geglühet, so enthält die erste Krystallisation noch blausaures Eisenoxydulkali".

Braconnot tadelt diese Bereitungsart der Blausäure seinen Bericht (*Journal d. Pharmacie Dec.* 1831), indem er namentlich auf die leichte Zerlegbarkeit der wäsarigen Lösung von Cyankalium durch Licht und Wärme aufmerksam macht und meint, man könne auf diese Art durch Krystallisation der wässrigen Lösung, kein gleichförmiges Salz erhalten; es wird also auch die daraus erhaltene Blausäure immer ungleich ausfallen.

A. Chevallier schreibt zur Bereitung von reinem Cyankalium vor, man soll um die Zerlegung des Salzes zu verhindern, den geglühten Rückstand von Cyaneisenkalium, anstatt mit Wasser, mit absolutem Alkohol ausziehen, und

den Weingeist von der Lösung durch Destillation trennen (*Journ. d. Chimie medic. Dec.* 1830).

Darstellung des Cyankaliums.

Käufliches Cyaneisenkalium in schönen Krystallen, welches bei der Prüfung als rein erkannt wurde, trocknete man nach Clark's Vorschrift und pulverte es; 14 Drachmen hiervon glühte man in einem verschlossenen eisernen, mit pneumatischer Vorrichtung versehenen Gefässe, so lange als sich noch bei mässiger Rothglühhitze Gas entwickelte; das entweichende Gas war Stickgas, das Wasser, durch welches es streichen musste, enthielt ein wenig Blausäure und Ammoniak. Der Rückstand in der Retorte bestand aus einer geflossenen schwarzen Masse, mit weissen glänzenden Theilen untermengt; frisch war er geruchlos und schmeckte ätzend alkalisch, zugleich Blausäure-Gehalt verrathend, durch Luftzutritt entwickelte er bald Blausäuredunst; die weissen Theilchen zerflossen jedoch etwas langsam an der Luft, ebenfalls unter Entwicklung von Blausäure, sie waren reines Cyankalium.

Einen Theil der schwarzen Masse behandelte man feingerieben mit kochendem Wasser und filtrirte so schnell als möglich, es blieb eine beträchtliche Menge schwarzer Rückstand. Das Filtrat war sehr schwach gelb gefärbt und roch stark nach Blausäure, durch Verdampfen und Erkalten krystallisirte zuerst ein undeutlich körniges Salz, mit einem Stich ins Gelbliche, welches bei der Prüfung sich als ein Gemenge von Cyankalium und Cyaneisenkalium zu erkennen gab. Die später erhaltenen Krystallisationen waren weisser, übrigens ebenfalls undeutlich körnig, die letzte enthielt kaum noch Spuren von Cyaneisenkalium. Alle reagirten stark alkalisch und rochen nach Blausäure, die Lauge fühlte sich glatt an wie Aetzkalilauge. Die ersten Krystallisationen enthielten keine Kohlensäure. In trocknem Zustande mit mässig verdünnter

Digitized by Google

Schwefelsäure übergossen, entstand zwar starkes Aufbrausen unter einem besondern prasselnden Geräusch, wobei sich aber der heftigste stechende Blausäure-Geruch entwickelte, dagegen brauste die concentrirte Lösung der Salze bei Säurezusatz nicht auf, ebenso wenig trübte sie Kalkwasser und salzsaurer Baryt. Die Lösung der letzten Krystallisation entwickelte bei Säurezusatz sehr wenig Luftbasen, Kalkwasser und salzsaurer Baryt trübten sich damit schwach. Ein Theil der rückständigen Lauge überliess man aber 5 Wochen lang der Einwirkung der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, sie roch immer noch beträchtlich nach Blausäure, mit Säure übergossen brauste sie zwar stärker, jedoch immer nur mässig auf und neben Kohlensäure entwickelte sich auch starker Blausäuredunst.

Dieser Versuch wurde in grösserem Maasstabe wiederholt, indem man 8 Unzen scharf getrocknetes Cyaneisenkalium, welches in der Hitze schwach gelblich, beim Erkalten aber weisslich grau erschien, in einem retortenartigen Gefässe von Stabeisen, mit derselben Vorrichtung versehen, einer mässigen Rothglühhitze so lange aussetzte, als sich noch Gas entwickelte, und dieselbe Temperatur nachher noch eine Stunde lang unterhielt, hierauf alles dem ruhigen Erkalten überliess. Die flüchtigen Produkte waren dieselben wie beim ersten Versuch, ebenso zeigte der Retorteninhalt dasselbe schwarz und weiss gefleckte Ansehen. Er wurde mit Vorsicht herausgenommen. Die weissen Theile zeigten sich jetzt deutlich als farblose, durchsichtige glänzende Würfel von krystallisirtem Cyankalium, von welchen sich gegen 2 Unzen mit Leichtigkeit von der schwarzen Masse absondern liessen. Die Krystallgruppen nahmen grösstentheils den mittleren Raum ein, während die schwarze Masse den Wänden des Gefässes anhing.

Um den Gang der Operation genau beobachten zu können und die Krystalle noch unversehrter zu erhalten, wie-

derholte man den Versuch in einer beschlagenen gläsernen Retorte, die flüchtigen Theile wurden diesmal zuerst in reines Wasser und dann in Aetzkalilösung geleitet. So wie die Retorte anfing schwach dunkelroth zu glühen, zeigte sich im Halse ein geringer weisser kystallinischer Anflug, die Gasentwicklung ging bei scheinbar derselben Hitze sehr langsam, auch kam der Retorteninhalt, obgleich er zuletzt schwach glühte, nicht zum Fluss. Als jetzt die Hitze vermehrt wurde, trat schnellere Gasentwicklung ein, aber in kurzem platzte das weich gewordene Glas und der Versuch musste unterbrochen werden. Das aufgefangene Glas war wiederum nichts anders als reines Stickgas, das vorgeschlagene Wasser enthielt eine geringe Menge blausaures nebst einer Spur kohlensaures Ammoniak, das Aetzkali hatte nicths aufgenommen. Der Salzanflug in dem Retortenhalse, der sich bei fortgesetzter Erhitzung nicht vermehrt hatte und kaum einige Gran betrug, war kohlensaures Ammoniak mit einer Spur blausaurem.

Der Retorteninhalt erschien nach dem Erkalten als eine halbgeflossene blasige schlackenartige Masse, von schwarzer Farbe, nur hie und da mit weissen oder gelblichen Theilen untermengt, die nicht krystallinisch, sondern porös waren und zum Theil wie Bienenzellen gegen die Wandungen der Retorte lagen. Das Glas der Retorte war an manchen Stellen ganz corrodirt, und hing mit der weissen Salzmasse innig zusammen, was auf eine theilweise Zerlegung des Cyankaliums durch das Glas, wahrscheinlich unter Vermittlung der Luft, hindeutet.

Ein Theil des Inhalts wurde nun wieder in dem erwähnten, eisernen Apparat weiter erhitzt, wo sich bei mässiger Rothglühhitze bald beträchtliche Gasentwicklung einstellte, in der ersten Gasleitungsröhre zeigte sich wieder ein geringer, krystallinischer Anflug; das Wasser in der ersten Vorlegflasche war beträchtlich Ammoniak- und Blausäurehaltig, der Retorteninhalt dagegen hatte ein fast gleichförmig

schwarzes Ansehen, nur hie und da mit wenigen krystallinischen Theilen untermengt.

Man brachte ihn in demselben Gefäss nochmals zum Glühen, indem die Oeffnung nur leicht bedeckt wurde. Während dem Glühen bemerkte man innen ein schwach bläuliches Flämmchen, die glühende Masse wurde durch ein etwas grobes eisernes Sieb gegossen, ein Theil floss schnell durch. Dieser war nach dem Erkalten auf der Oberfläche weiss krystallinisch und unten schwarz, im Bruch bemerkte man zwei Schichten, die untere schwarze war unbedeutend, der grösste Theil hingegen war weisses Cyankalium. Auf dem Siebe blieb viel schwarze Masse zurück, eben so hing an den Wandungen der Retorte viel schwarze Substanz, die beim Neigen nicht ausgeflossen war.

Ein Theil des Retorteninhaltes wurde gleichzeitig in einem gut bedeckten hessischen Schmelztiegel geglüht, man erhielt nach dem Erkalten nur eine gleichförmige schwarze Masse.

Beide schwarze Massen wurden fein zerrieben und mit der doppelten Menge Wasser eine Zeitlang gekocht, das Filtrat war gelblich gefärbt und beim Erkalten desselben schied sich eine nicht unbeträchtliche Menge Cyaneisenkalium aus. Den schwarzen Rückstand kochte man nochmals mit Wasser aus und erhielt wiederum anfangs Cyaneisenkalium aus dem Filtrat. Die davon getrennten Flüssigkeiten wurden in einer Retorte mit tubulirter Vorlage und Vorlageflasche nebst pneumatischer Vorrichtung bis auf wenige Unzen abdestillirt. Es entwickelte sich ausser einem Theil atmosphärischer Luft der Gefässe nichts Gasförmiges, die Flüssigkeit in der Vorlage war stark ammoniakalisch, dagegen war das Wasser in der Vorlagflasche nur schwach ammoniakalisch, beide Flüssigkeiten enthielten indess Blausäure, jedoch im Verhältniss zum Ammoniak nur wenig. Aus dem Retorteninhalt schied sich nach

dem Erkalten wieder eine nicht unbeträchtliche Menge Cyaneisenkalium aus, die davon befreite Flüssigkeit wurde wieder wie vorher abdestillirt, bis sich eine Salzkruste zu bilden anfing. Beim Erkalten blieb als Rückstand in der Retorte eine undeutlich krystallinische weisse breiartige Masse zurück.

Da nach Chevallier (siehe oben) das Cyankalium sogar in absolutem Alkohol löslich seyn soll, so brachte man etwas Cyankalium mit 94 p. C. haltigem Weingeist in Berührung und liess es über 8 Tage unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hatte sich nur eine unbedeutende Menge aufgelöst.

Man erhitzte dasselbe eine Zeitlang zum Kochen, jetzt löste sich etwas mehr, doch betrug das Gelöste wohl kaum $\frac{1}{100}$ des angewendeten Alkohols; gewogen wurde dasselbe nicht, indess zeigten schon die rückständigen Krystalle, welche ihre Form und Grösse fast unverändert beibehielten, dass wenig davon aufgenommen seyn konnte. — In einem spätern Versuch löste 1 Unze Alkohol von 95 p. C. bei anhaltendem Kochen von 1 Drachme Cyankalium 6 Gran.

Denselben Versuch stellte man mit 78 p. C. haltigem Alkohol an; auch dieser griff das Cyankalium nur sehr langsam an, doch löste er weit mehr und die Löslichkeit wurde durch die Kochhitze vermehrt.

35 p. C. haltiger Alkohol wirkte aber nicht uubeträchtlich auflösend auf Cyankalium. Bei allen diesen Versuchen erhält man nur eine vollkommen klare Flüssigkeit. Bei angestellten Gegenversuchen mit einfach kohlensaurem Kali zeigte sich dieses ganz unlöslich in Alkohol. Es wurde entweder blos feucht oder bildete eine genau getrennte Schicht wässriger Flüssigkeit unter dem Weingeist, indem es ihm das Wasser entzog, wie bekannt ist.

Man versuchte demnach eine Trennung des Cyankaliums von kohlensaurem Kali im umgekehrten Sinne von Cheval-

Digitized by Google

lier's Angabe, übergoss den breiartigen Rückstand der Retorte mit etwa 2 Unzen Alkohol von 78 p. C., brachte das Ganze nach öfterm Umschütteln auf ein Filter und süsste das Ungelöste mit demselben Alkohol noch einige mal aus, worauf es zwischen Löschpapier gepresst, so schnell wie möglich getrocknet wurde. Dieses Salz war Cyankalium mit sehr wenig Cyaneisenkalium und enthielt kaum eine Spur kohlensaures Kali.

Die Filtrate hatten sich in zwei Schichten Flüssigkeit getheilt, eine alkoholische, welche sehr stark alkalisch reagirte und schmeckte, aber nicht merklich nach Blausäure roch, und eine wässrige, ebenfalls alkalisch reagirende, die auch Geruch nach Blausäure ausdünstete; mit Säuren übergossen brausste letztere nur ganz mässig auf, unter Entwicklung von Kohlensäure, wobei weissliche Flocken niederfielen, die beim Erhitzen sich etwas schwärzten und einen der Essigsäure ähnlichen Geruch ausstiessen, Säuren wirkten nicht merklich auf die geglühte Substanz ein, sie wurde nicht weiter untersucht. Wahrscheinlich war es Kiesel- und Thonerde, von der Tiegelmasse und Retorte herrührend.

Da aus dem schwarzen Rückstand des durch Hitze zerlegten Cyaneisenkaliums durch Behandeln desselben mit kochendem Wasser immer noch eine beträchtliche Menge blausaures Eisenoxydulkali erhalten wurde, so schien das Schmelzen nicht lange genug fortgesetzt worden zu seyn. Bei einem neuen Versuch wurden daher 6 Unzen scharfgetrocknetes, bis zur graubraunen Farbe erhitztes Cyaneisenkalium in dem mehrmals erwähnten eisernen Apparat anfangs so lange mässig rothgeglüht, als sich noch Gas entwickelte, hierauf die Hitze bis zum schwachen Weissglühen vermehrt, wo sich wieder Gasentwicklung einstellte; diese Hitze unterhielt man ein Paar Stunden lang, bis auch jetzt keine Gasentwicklung sich

Digitized by Google

mehr zeigte; die flüchtigen Produkte waren wieder die nämlichen, doch zeigte sowohl Geruch als Reaction mehr Blausäure gegen Ammoniak an, im Verhältniss zu den früheren Versuchen. Der Rückstand in der Retorte bildete diesmal eine schwarze homogene Masse. Er wog $4\frac{1}{2}$ Unze. Etwas von demselben mit Wasser kochend behandelt und filtrirt, lieferte eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten wieder Cyaneisenkalium heraus krystallisirte. Diese Erfahrung führte auf den Gedanken, dass sich das zerstörte Cyaneisenkalium durch Behandeln der schwarzen kohleneisenhaltigen Masse mit Wasser zum Theil wieder erzeuge. Folgende Versuche beweisen diese Annahme.

Ein Paar Proben schwarzer Masse, die bei den verschiedenen Versuchen erhalten wurden, kochte man eine Zeitlang mit Wasser; die Filtrate waren gelblich und lieferten sämmtlich anfangs nicht unbeträchtlich Cyaneisenkalium. Es wurden ferner Proben von denselben Massen feingepulvert, mit Wasser geschüttelt und schnell filtrirt; sämmtliche Filtrate waren ungefärbt, wasserklar und lieferten durch Verdampfen weisse Salze, die zum Theil kaum eine Spur Cyaneisenkalium enthielten.

Warf man etwas zerkleinerte Stückchen schwarzer Masse in Wasser, so entwickelte sich bald eine Menge sehr kleiner Glasbläschen; diese Gasentwicklung dauerte zum Theil mehrere Tage lang, wiewohl immer schwächer werdend. Zur näheren Untersuchung dieser Gasarten wurde ein Glas mit 2 Unzen schwarzer Masse angefüllt mit Wasser übergossen, so dass das ganze Gefäss, so wie die damit verbundene pneumatische Röhre keine Luft mehr enthielt, das Gas fing man über Quecksilber auf. Nach einigen Tagen waren schon ein Paar Kubikzolle entwickelt, die als Wasserstoffgas erkannt wurden. Es zeigt dieser Versuch deutlich, dass bei sehr starkem Glühen, selbst in verschlossenen Gefässen, Cyankalium zerlegt

Digitized by Google

wird, und der schwarze Rückstand muss daher als eine Verbindung von Cyankalium, eisenhaltigen Kalium und Kohleneisen angesehen werden. In diesem Zustande ist er ziemlich zähe, schwer schmelzbar und wird von kaltem Wasser in Masse nur langsam angegriffen, im feingepulverten Zustande aber ziemlich leicht ausgezogen.

Um aus demselben eine grössere Menge Cyankalium in Krystallen zu erhalten, wurden 4 Unzen schwarzer Rückstand fein gepulvert, mit der doppelten Menge Wasser eine viertel Stunde lang geschüttelt, dann filtrirt und der Rückstand mit 8 Unzen Wasser auf zweimal ausgewaschen. Sämmtliche wasserklare Flüssigkeit, die stark nach Blausäure roch, wurde wieder in einer Retorte mit pneumatischer Vorrichtung bis auf ungefähr 4 Unzen Rückstand abdestillirt. Anfangs entwickelte sich noch etwas Blausäure-Geruch, bald aber trat an dessen Stelle Ammoniak auf und zwar in bedeutender Menge, nach sehr langsamen Erkalten erhielt man 6 Drachmen ganz weisses Cyankalium in kleinen zierlichen, durchsichtig glänzenden Krystallen, die zum Theil regelmässige Octaeder und Würfel mit Octaederflächen bildeten. Sie waren an der Luft zerfliesslich, schmolzen sehr leicht ohne an Gewicht abzunehmen und färbten sich bei mässiger Glühhitze kaum etwas graulich. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit wurde fast zur Trockne abdestillirt, das Destillat war wieder stark ammoniakalisch und etwas blausäurehaltig, etwas davon wurde durch Aufspritzen verunreinigt. Den Rückstand behandelte man wieder mit 78 pro C. haltigem Alkohol wie früher, und erhielt noch 9 Drachmen weisses pulvriges, von Cyaneisenkalium und Kohlensäure vollkommen freies, Cyankalium. Die Abwaschflüssigkeiten hatten sich wieder in zwei Schichten getrennt und zeigten dasselbe Verhalten wie die frühern.

Digitized by Google

Sämmtliche Destillate betrugen von diesem Versuch 16 Unzen. 6 Unzen hiervon wurden mit Salzsäure gesättigt und verdampft, man erhielt 1½ Drachmen und 4 Gran Salmiak, welches für das Ganze über 250 Gran ausmacht.

Ferner wurden 6 Unzen mit Salpetersäure übersättigt, und so lange ein Niederschlag entstand, mit Silbersolution versetzt, man erhielt 28 Gran Cyansilber, was für das Ganze 74⅔ Gran beträgt, diese entsprechen 15 Gran Blausäure.

Auffindung der Ameisensäure.

Da nach diesen Versuchen eine nicht unbeträchtliche Menge Cyankalium zersetzt worden ist, und dennoch der Rückstand nur wenig Kohlensäure enthielt, wie schon das geringe Aufbrausen der wässerigen Schicht von den Abwaschflüssigkeiten des Cyankaliums bei Zusatz von Säuren anzeigt, auch nach stöchiometrischen Berechnungen sich nicht blos Kohlensäure bilden kann, indem 1 M. G. Kohlenstoff zu viel in der zerlegten Blausäure enthalten ist, sofern sich hiebei Ammoniak bildet, so müsste wahrscheinlich eine andere Säure gebildet werden, die entweder in der alkoholischen oder wässrigen Abwaschflüssigkeit enthalten seyn musste. Man untersuchte zunächst auf Kleesäure, obgleich ihre Bildung auch hier nicht so leicht zu erklären war. Es fand sich nach genauer Untersuchung keine Spur darin. Stöchiometrischen Berechnungen nach muss sich, wenn blausaures Kali mittelst Wasser Ammoniak bildet, gleichzeitig Kohlenoxyd und Wasser bilden, trifft man beide in chemischer Verbindung, so entsteht Ameisensäure, denn Blausäure besteht aus 2 M. G. Kohlenstoff, 1 M. G. Stickstoff und 1 M. G. Wasserstoff. Es müssen 3 M. G. Wasser zerlegt werden. Der Stickstoff verbindet sich mit den 3 M. G. Wasserstoff zu Ammoniak, von den 3 M. G. Sauerstoff des zerlegten Wassers treten 2 M. G. mit den 2 M. G. Kohlenstoff der zerlegten Blausäure zusammen,

bilden 2 M. G. Kohlenoxyd, 1 M. G. Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff der Blausäure zu Wasser, welche mit dem 2 M. G. Kohlenoxyd Ameisensäure bilden. Denn die Ameisensäure besteht aus 2 M. G. Kohlenstoff, 3 M. G. Sauerstoff und 1 M. G. Wasserstoff *), zwar müsste sie sich als ameisensaures Kali vorzüglich in der weingeistigen Flüssigkeit gelöst vorfinden, weil dieses in Weingeist leicht löslich ist. Man versetzte daher sämmtliche geistige Flüssigkeit mit Salpetersäure bis sie schwach sauer reagirte. Durch Erkalten schieden sich 3 Drachmen Salpeter aus. Das Filtrat wurde in sehr gelinder Wärme verdunstet, anfangs entwickelte sich neben Weingeist starker Blausäuredunst, später roch die Flüssigkeit eigenthümlich säuerlich weinigt. Sie wurde jetzt mit Silbersolution versetzt, welche sogleich einen häufigen, nicht käsigen Niederschlag bildete, der bald dunkel wurde. Man filtrirte, neutralisirte das Filtrat mit Kali und verdampfte, bald entwickelte sich ein eigenthümlich stechend säuerlicher Geruch, und es schied sich noch vieles Silber als ein graues Pulver aus; man verdampfte alles zur Trockne und behandelte das Salz mit 94 p. C. Alkohol in der Kälte, dieser wirkte anfangs wenig darauf ein, beim fleissigen Umschütteln klümpte sich aber das Salz zusammen und hing den Wänden des Glases an. Das Filtrat war wasserklar und lieferte durch Verdampfen einen strahlig krystallinischen Rückstand, der schnell an der Luft zerfloss und einen eigenthümlichen etwas stechend salzigen, auffallend bittern Geschmack besass. Etwas davon in Wasser gelöst und mit verdünnter salzsaurer Eisenoxydlösung versetzt, färbte sich sogleich schön und intensiv gelbroth.

Etwas davon mit englischem Vitriolöl erhitzt,

---

*) Vergl. mein Handbuch der Pharmacie 2te Auflage Bd. I. S. 616. G.

Digitized by Google

brausste stark auf, das entwickelte Gas der Flamme genährt verbrannte mit blauer Flamme.

Der Rest des Salzes wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das saure Destillat roch und schmeckte ganz wie verdünnte Ameisensäure. Gegen Vitriolöl verhielt es sich wie das Salz, es brausste beim Erwärmen stark auf, entwickelte Kohlenoxydgas, ohne die Schwefelsäure im Geringsten zu färben.

Mit salzsaurem Eisenoxyd versetzt, entstand auf Zusatz von Aetzammoniak wiederum dieselbe gelbrothe Färbung.

Das in Alkohol ungelöste Salz wurde jetzt mit einer neuen Portion erhitzt und heiss filtrirt, beim Erkalten krystallisirte ein weisses durchsichtiges Salz in sternförmig gruppirten Säulchen heraus, welches ebenfalls als ameisensaures Kali erkannt wurde. Den Salzrückstand behandelte man noch einigemal eben so mit heissem Alkohol und erhielt im Ganzen gegen 2 Drachmen ameisensaures Kali. Das in diesem starken Alkohol unlösliche Salz war ein Gemenge von Salpeter, ameisensauren Kali und metallischem Silber.

Die wässerigen Schichten der Abwaschflüssigkeit wurden zur Trockne verdampft und mit 94 procentigem Alkohol geschüttelt. Das geistige Filtrat hinterliess beim Verdampfen ameisensaures Kali mit einer Spur Blausäure gemischt. Das in Alkohol ungelöste lieferte, in Wasser gelöst und mit salzsaurem Baryt versetzt, 10 Gran kohlensauren Baryt, entsprechend nahe 2¼ Gran Kohlensäure.

Da man beim Verdampfen der wässrigen Lösung des Cyankaliums an der Luft nur Blausäure, kein Ammoniak durch den Geruch wahrnahm, so konnten hier vielleicht andere Zersetzungen und Verbindungen vorgehen. Es wurde daher das Gemisch, welches zur Entwickluug von Wasserstoff diente, mit kaltem Wasser vollständig ausgezogen und in der Wärme unter Luftzutritt verdampft, auch hier bemerkte man wieder

Digitized by Google

blos den Geruch nach Blausäure. Als erste Krystallisation erhielt man beim Erkalten wieder Cyaneisenkalium, jedoch nur 20 Gran von 2 Unzen schwarzer Masse. Es beweist dieses, dass sich diese Verbindung auch bei mittlerer Temperatur erzeugt, wenn die schwarze Masse längere Zeit mit Wasser in Berührung ist.

Die abgegossene Lauge wurde ferner in der Hitze verdampft, als sie ziemlich concentrirt war, konnte man, neben Blausäure-, auch Ammoniakgeruch wahrnehmen, deutlicher zeigte sich jedoch die Ammoniakentwicklung durch die entstehenden weissen Nebel, wenn ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab den Dämpfen genähert wurde. Beim Erkalten derselben hatte sich eine dünne durchscheinende Salzkruste, gleichsam wie eine Eisdecke, auf der Oberfläche gebildet, und auf dem Boden des Gefässes fanden sich Krystallgruppen von ähnlicher Form wie die in der Retorte erhaltenen, aber matt und trübe. Die rückständige Lauge lieferte durch ferneres Verdunsten noch mehr von diesem Salz.

Beim Uebergiessen der Mutterlauge mit verdünnter Säure brausste dieselbe ziemlich stark auf, unter Entwicklung von Kohlensäure und einem heftigen Geruch nach Blausäure, ein Beweis, dass hier weit mehr Kohlensäure gebildet wurde als bei der Destillation der Lösung von Cyankalium.

Etwas von der Lauge versetzte man, so lange Trübung entstand, mit 94 p. C. haltigem Alkohol, es schied sich viel Salz aus, welches ein Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Kali war. Wiederum ein Beweis, dass Cyankalium nicht sonderlich löslich in starkem Weingeist ist. Die geistige Lösung versetzte man mit Salpetersäure, bis sie etwas sauer reagirte, trennte den Salpeter wieder durch Filtriren und verdampfte das Filtrat in gelindester Wärme. Anfangs entwickelte sich wieder Blausäure mit dem Weingeist, später bemerkte man den schon erwähnten säuerlich geistigen

Digitized by Google

Geruch und als Rückstand erhielt man auch hier ameisensaures Kali.

Die wässrige Lösung des Cyankaliums bei niederer Temperatur der Luft ausgesetzt, dunstet beständig Blausäure aus, ohne sich hiebei zu färben, was überhaupt nie statt fand. Es scheint hiebei das blausaure Kali nur durch die Kohlensäure der Luft zerlegt zu werden. Die Zerlegung schreitet indessen sehr langsam vor, da eine geringe Menge nach 6 Wochen immer noch blausäurehaltig riecht, mit Säuren übergossen jetzt zwar heftig aufbrausst, jedoch unter gleichzeitiger Entwicklung von ziemlich viel Blausäuredunst. Bei Untersuchung einer kleinen Probe auf einen Gehalt von Ameisensäure konnte deren Gegenwart nicht deutlich dargethan werden.

In verschlossenen Gefässen scheint die wässrige Lösung von Cyankalium bei niederer Temperatur keine Veränderung zu erleiden. Doch haben wir unsere Versuche hierüber noch nicht beendigt.

Bereitung der Blausäure nach Clark.

Da nach Braconnot's Angabe das durch Krystallisation erhaltene Cyankalium ein sehr veränderliches Produkt seyn soll, so wurde sowohl das auf trocknem Wege erhaltene reinste Cyankalium als auch durch Weingeist, auf die früher angegebene Art, aus der wässrigen Lauge erhaltene und gereinigte mit Weinsteinsäure und Wasser behandelt, und dabei genau das von Clark angegebene Mengenverhältniss und überhaupt das Eingangs erwähnte Verfahren beobachtet.

Das auf trocknem Wege erhaltene Cyankalium lieferte 87 Gr. Weinstein als ungelöst. Eine halbe Unze dieser Blausäure mit Silbersolution gefällt, lieferte 30 Gran Cyansilber.

Von dem auf nassem Wege erhaltenen Cyankalium erhielt man 88½ Gran Weinstein herauskrystallisirt und ½ Unze Blau-

Digitized by Google

säure mit Silbersolution zerlegt gab 29¾ Gran Cyansilber. Beide Versuche stimmen so nahe mit einander überein, dass an eine Verschiedenheit des auf nassem Wege von dem auf trocknem Wege erhaltenen Cyankaliums nicht zu denken ist. Sie liefern ferner einen Beweis für die Brauchbarkeit der angewendeten Methode, das auf nassem Wege erhaltene Cyankalium mit Weingeist zu reinigen. Die Menge des erhaltenen Cyansilbers stimmt ziemlich genau mit der Angabe von Clark über den Gehalt seiner wässrigen Blausäure an reiner Blausäure überein und entspricht auch der Voraussetzung, dass das verwendete Cyankalium einfach Cyankalium sey. Die Löslichkeit des Weinsteins fanden wir etwas geringer als sie Clark angab, sie entspricht der Angabe von Geiger (dessen Handbuch der Pharmacie dritte Auflage B. I. S. 511).

Als Resultat geht Folgendes aus dieser Untersuchung hervor:

1) Das Cyankalium lässt sich rein aus Cyaneisenkalium erhalten, schon durch Zerlegen desselben in der Hitze bei mässigem Feuer, in verschlossenen Gefässen gelingt es, dasselbe zum Theil in ausgezeichnet schönen Krystallen darzustellen. Es gelingt selbst, einen Theil des Cyankaliums, vermittelst Durchseihen durch ein Drathsieb, im glühenden Fluss von beigemengtem Kohleneisen zu befreien. Verschlossene eiserne Gefässe fand man dazu am tauglichsten, gläserne oder irdene eignen sich weniger dazu. Eine allzugrosse und allzulange fortgesetzte Hitze ist jedoch schädlich, indem sonst auch Cyankalium zerlegt wird.

2) Beim Zerlegen des völlig wasserleeren Cyankaliums unter Ausschluss der Luft entwickelt sich blos Stickgas, die geringe Menge Ammoniak, Blausäure und Kohlensäure, welche hiebei auftreten, leiten sich wohl noch von Spuren von Wasser und anfänglicher Einwirkung der Luft der Gefässe ab.

Digitized by Google

3) Auf nassem Wege erhält man Cyankalium am besten aus der schwarzen feingepulverten Masse des geschmolzenen Cyaneisenkaliums, durch Behandeln desselben mit kaltem Wasser, wobei die Lösung so schnell als möglich von dem schwarzen Rückstand befreit werden muss. Das Verdampfen der Lösung geschieht am besten bei Ausschluss der Luft in einer Retorte, hiebei entwickelt sich nur Blausäure und Ammoniak, und zwar letzteres, besonders gegen das Ende, stark vorwaltend. Der Rückstand enthält, neben Cyankalium, Aetzkali und ameisensaures Kali, nebst einer ganz geringen Menge kohlensaurem Kali. Es wird daher wahrscheinlich anfangs ein Theil blausaures Kali in Blausäure und Aetzkali zerlegt, und letzteres trägt wohl vorzüglich mit zu der später sich bildenden Ameisensäure bei. Die Bildung dieser Säuren aus rein anorganischen Produkten ist, so viel uns bekannt, neu, obgleich sie (ähnlich der Kleesäure) auf sehr mannigfaltige Weise aus organischen Substanzen bewirkt wird.

Wird die Lauge unter Luftzutritt erhitzt, so wird im Verhältniss mehr Blausäure frei und weniger Ammoniak gebildet, der Rückstand enthält dieselben Produkte, zugleich aber, je nach der Länge der Dauer und Einwirkung der Luft, mehr oder weniger beträchtlich kohlensaures Kali, dagegen weniger ameisensaures.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint sich, unter Lufteinfluss, nur Blausäure zu entwickeln, und der Rückstand enthält neben Cyankalium blos kohlensaures Kali.

Bei Ausschluss der Luft und niederer Temperatur verändert sich die wässrige Lösung des Cyankaliums vielleicht nicht.

4) Kocht man das kohleneisenhaltige Cyankalium mit Wasser, so erzeugt sich immer wieder Cyaneisenkalium, daher dieses zur Darstellung von Cyankalium zu vermeiden ist.

5) Reines Cyankalium krystallisirt auf trocknem Wege in Würfeln, auf nassem Wege in mehr oder wenig octaedri-

Digitized by Google

schen Gestalten. Letzteres ist übrigens ebenfalls wasserfrei; beide schmelzen leicht in gelinder Rothglühhitze zu einer wasserhellen Flüssigkeit; letzteres knistert etwas beim Erhitzen; sie werden an der Luft feucht und zerfliessen nach und nach unter beständigem Aushauchen von Blausäuredunst; in Wasser sind sie sehr leicht löslich, aber fast unlöslich in absolutem Alkohol, dagegen mehr oder minder löslich in wässrigem Weingeist, in Verhältniss zu seinem Wassergehalt. Die Vorschrift von Chevallier ist darum ganz unrichtig und beruht auf falschen Voraussetzungen ohne Versuche.

Vermittelst diesem reinen Cyankalium lassen sich mit Leichtigkeit eine Menge doppelt Cyan-Verbindungen darstellen.

6) Es lässt sich nach Clark's Methode allerdings, gegen Braconnot's Angabe, mit Leichtigkeit Blausäure von immer gleichem Gehalt bereiten, jedoch möchten wir diese Bereitung nicht als vortheilhaft für die Praxis empfehlen, indem es weit einfachere und viel leichter zum Ziel führende giebt, und die Darstellung des reinen Cyankaliums, wie aus diesen Versuchen erhellet, zum Theil mit Schwierigkeit verbunden ist, die man nach andern Methoden umgeht *).

Ueber einen neuen Stoff in der Variola amara Ach.;

von

Alms

zu Penzlin im Mecklenburgischen.

Die Bitterkeit der so häufig auf den Rinden verschiedener Bäume vorkommenden, aschgrauen Flechte, *Variola amara*

*) Bei diesen Versuchen kann ich nicht umhin, der Beihülfe des Herrn Hesse aus Darmstadt rühmlichst zu erwähnen, der sie mit grosser Pünktlichkeit ausführte. G.

Ach. veranlasste mich, dieselbe einer chemischen Behandlung zu unterwerfen, vorzüglich in der Absicht, um mich mit der Natur des bittern Princips näher bekannt zu machen.

Ich behandelte zu diesem Behuf die gepulverte Flechte bei gelinder Digestionswärme mit rectificirtem Weingeiste, engte die blassgrüne, sehr bittere Tinctur bis auf 0,75 ihres Volumens durch Abziehen in einer Retorte ein, und überliess den, nach dem Erkalten dicksaftartigen, Rückstand der Ruhe. Nach Verlauf von einigen Tagen hatten sich in diesem consistenten Auszuge viele kleine grünlichweisse Krystalle gebildet, die nach 14 Tagen an Quantität und Grösse ansehnlich zugenommen hatten. Die Abscheidung derselben von dem übrigen, grösstenstheils in Harz und Chlorophyll bestehenden, Theile gelang mir am besten, wenn ich das Extract mit einer schwachen Pottaschenlauge anrührte, und nach dem Sedimentiren der Krystalle die Flüssigkeit abgoss, wodurch jene fremdartigen Bestandtheile, theils durch Lösung, theils durch Schlemmen, fortgenommen wurden. Durch mehrmaliges Lösen in Weingeist und Krystallisiren wurde das noch anhängende Chlorophyll vollends abgeschieden.

Da aus meinen angestellten Versuchen hervorgeht, dass dieser krystallinische Stoff mehrere, ihn vorzüglich charakterisirende Eigenschaften besitzt, die an den bisher bekannten Erzeugnissen der Pflanzenthätigkeit nicht bemerkt wurden, und somit seine Eigenthümlichkeit dargethan ist, so wage ich es, für denselben die Benennung Picrolichenin vorzuschlagen; diesen zusammengesetzten Namen wählte ich deshalb, da er sowohl an das Herkommen, als auch an einen ausgezeichneten Charakter, die intensive Bitterkeit, meines Flechtenstoffes erinnert.

Das Picrolichenin stellt im reinen Zustande ungefärbte, durchsichtige, an der Luft beständige, sehr flache vierseitige Doppelpyramiden, mit rhombischer Grundfläche

Digitized by Google

dar. Es ist geruchlos und besitzt sowohl im isolirten Zustande, als in seinen Lösungen einen äusserst intensiv bittern Geschmack; indess wird letztere Eigenschaft durch diejenigen Lösungsmittel aufgehoben, welche die chemische Constitution desselben zu verändern fähig sind. Das specifische Gewicht ist = 1,176.

Das Picrolichenin ist in kaltem Wasser unauflöslich, während durch längeres Sieden ein geringer Antheil aufgenommen wird, ohne sich beim Erkalten wieder auszuscheiden.

Weingeist, Aether und Schwefelalkohol lösen es leicht zu sehr bittern, auf Lackmuspapier entschieden sauer reagirenden Flüssigkeiten auf, aus welchen ein Zusatz von Wasser den Stoff in voluminösen Flocken abscheidet.

Concentrirte Schwefelsäure bildet damit ein farbloses Fluidum, welches durch Wasser getrübt wird. Diese Trübung erfolgt schon, wenn man die Lösung der Einwirkung der Atmosphäre aussetzt, durch Wasseranziehung. Desgleichen wird es von Essigsäure in der Wärme aufgenommen; die Lösung setzt nach dem Erkalten Krystalle ab und trübt sich beim Zusatz von Wasser.

Concentrirte Salpetersäure äussert beim Sieden nur sehr geringe auflösende Kraft auf den Flechtenstoff, ohne dabei eine Gasentwickluug oder Färbung der Flüssigkeit zu bewirken.

Salzsäure und Phosphorsäure afficiren ihn nicht.

Terpentinöl, Steinöl, so wie verschiedene fette Oele lösen ihn ebenfalls auf, letztere durch anhaltendes Reiben und unter Mitwirkung von Wärme.

Kohlensäuerliche Kalilösung nimmt einen geringen Theil auf, der sich durch zugesetzte Säuren in nicht merklich verändertem Zustande abscheidet.

Schwefel und Phosphor verhalten sich gegen denselben völlig indifferent.

Digitized by Google

Durch Chlorflüssigkeit wird er schwefelgelb gefärbt, ohne indess davon aufgenommen zu werden.

Wird Picrolichenin in einem verschlossenen Gefässe mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, so wird es wie erwärmtes Harz klebrig, löset sich dann zu einem anfangs farbenlosen, bald röthlich nüancirenden und nach einigen Minuten angenehm safrangelb erscheinenden Fluidum auf. Kurze Zeit nachher aber trübt sich die Lösung und setzt nach einigen Stunden gelbe, im feuchten Zustande stark glänzende, durchsichtige, sich büschelförmig gruppirende, platte, beim Trocknen verwitternde Nadeln ab, worauf sich die Flüssigkeit wieder klärt ohne an Intensität der Farbe verloren zu haben. Diese Krystalle werden leicht durch Weingeist, Ammoniak und Aetzlauge aufgenommen, entwickeln bei der Hitze Ammoniak, schmecken weder im isolirten noch aufgelösten Zustande bitter, zerfliessen bei einer Temperatur von ungefähr + 40° R. zu einer harzähnlichen, intensiv-kirschrothen, stark anklebenden Masse, welche sich in Weingeist, Ammoniak und Kali mit gleicher Färbung auflöset, in Wasser bis auf einen geringen Antheil unauflöslich ist, sich schwierig eimtrocknen lässt und in der Hitze ebenfalls Ammoniak ausgiebt. Die Lösung der Krystalle sowohl, als des eben erwähnten harzähnlichen Pigments in Ammoniakflüssigkeit und Kalilauge lassen sich ohne Trübung in jedem Verhältnisse mit Wasser verbinden.

Wenn die Behandlung des Picrolichenins in Ammoniak mit Hülfe der Wärme vorgenommen wird, so geht die Lösung unter denselben Verhältnissen schneller vor sich, jedoch mit dem Unterschiede, dass sich nach der Trübung anstatt der Krystalle, sogleich jenes harzähnliche Extract darstellt, welches der durchs Zerfliessen der Krystalle gebildeten Masse analog ist. Da sowohl das krystallinische als harzähnliche Produkt der Ammoinakwirkung Ammoniak enthalten, so ist

es möglich, dass der Unterschied zwischen diesen beiden in einem verschiedenen, vielleicht stöchiometrischen Verhältnisse des letzteren nachgewiesen werden dürfte. Indess kann auch der Sauerstoff der Luft, der so oft modificirend auf vegetabilische Pigmente wirkt, eine Rolle bei dieser Veränderung spielen. Zu letzterer Vermuthung ermächtigt mich der Umstand, dass nämlich das Picrolichenin in der ammoniakalischen Lösung dem Zutritt der atmosphärischen Luft in einem flachen Schälchen ausgesetzt, nach der Trübung, anstatt der Krystallisation, in jenes kirschenrothe Pigment, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit, übergeht.

Demnach wäre die Bildung dieses Pigments entweder durch einem geringeren Antheil Ammoniak, als der zur Constitution der Krystalle erforderliche, oder durch eine Oxydation der letztern bedingt.

Kalilauge nimmt das Picrolichenin schnell zu einer anfangs angenehm weinrothen, nach und nach ins Braunrothe übergehenden Flüssigkeit auf, die nach dem Eintrocknen eine braune, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Masse hinterlässt. Aus dieser wässrigen Auflösung, so wie aus der alkalischen und ammoniakalischen Lösung des vorher abgehandelten Pigments, wird das Picrolichenin, im sehr modificirten Zustande, mittelst Säuren gefällt. Dieser veränderte Flechtenstoff verhält sich dem Ammoniakpicrolichenin-Pigmente in Farbe, Aggregatzustand und Verhalten gegen Lösungsmittel analog, unterscheidet sich indessen davon dadurch, dass die dem reinen Picrolichenin eigenthümliche Bitterkeit bei demselben wieder, wiewohl in einem geringeren Grade, sich äussert. Ob er wie der reine Flechtenstoff eine saure Reaction auf Lackmuspapier ausübt, lässt sich wegen der rothen Farbe seiner Auflösung, die stark von vegetabilischen Stoffen absorbirt wird, nicht mit Bestimmtheit ausmitteln.

Digitized by Google

Man kann also in diesen abgehandelten Verbindungen dem Picrolichenin nicht die Rolle einer Säure, deren Charakter es beim ersten Anblick zu verrathen scheint, beimessen, sondern muss vielmehr die durch Kali und Ammoniak bewirkte Modification des Stoffs als Folge einer Verseifung betrachten, bei welcher immer der electronegative Bestandtheil mehr oder weniger eine Veränderung seiner Constitution erleidet. Die beim Schütteln sehr stark schäumenden Lösungen dieser Verbindungen verrathen übrigens auch eine seifenartige Natur derselben und bekräftigen somit obige Vermuthung.

Ueber der Spirituslampe erhitzt, zerfliesst das Picrolichenin bei einem, den Schmelzpunkt des Schwefels etwas übersteigenden Hitzgrade zur ölartigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchsichtigen, spröden, übrigens dem reinen Flechtenstoff sich analog verhaltenden Masse erstarrt. Beim fortgesetzten Erhitzen bräunt sich die Flüssigkeit, wird nach und nach dickflüssiger, dabei dunkler an Farbe, blähet sich unter Ausstossung weisser, etwas empyreumatisch riechender, beim Einathmen die Lunge afficirender Dämpfe auf, und hinterlässt eine lockere glänzende Kohle, die sich mit Hülfe des Löthrohrs ziemlich leicht einäschern lässt.

In einer Glasröhre geschmolzen, condensiren sich die Dämpfe nahe über dem Spiegel der flüssigen Masse zu Tropfen, die sich so lange bilden und wieder zurückfliessen, bis der Stoff eine völlige Zersetzung erlitten hat, wobei sich indess kein concreter Sublimat bildet. Desgleichen wird kein Ammoniak entwickelt, zum Beweise, dass dieser Körper zu den stickstofffreien Pflanzenbestandtheilen gehört. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit heller, stark russender, weisser, an den Rändern violetter Flamme.

Aus den Resultaten dieser angeführten Versuche ergiebt sich, dass das Picrolichenin ein bisher unbekannt gewesener, der Klasse der indifferenten Pflanzenstoffe angehöriger Pflan-

Digitized by Google

zenbestandtheil ist, der zunächst den Harzen, mit welchen es viele Eigenschaften gemein hat, angereihet werden dürfte, obwohl auch ein Säurecharakter nicht zu verkennen ist.

Mit Orcin, so wie mit Erythrin, von denen es sich in vieler Hinsicht wesentlich unterscheidet, hat es die merkwürdige Eigenthümlichkeit gemein, durch Ammoniak (bei meinem Flechtenstoffe auch durch Kali) unter Mitwirkung des Sauerstoffs in ein roth nüancirendes Pigment überzugehen. Jedoch gelang es mir nicht, das Flechtenroth, welches Robiquet und Heeren aus beiden genannten Stoffen auf diesem Wege erhielten, mittelst des Picrolichenins darzustellen. Die intensive chinaähnliche Bitterkeit des Picrolichenins liess mich eine fiebervertreibende Kraft in demselben vermuthen, und mit Vergnügen sah ich die zu diesem Behufe angestellten Versuche mit glänzendem Erfolge gekrönt. Mehrere am hartnäckigsten Wechselfieber von verschiedenem Typus leidende Individuen wurden von 12 bis 24 Granen meines Flechtenstoffes, der mit Zucker abgerieben granweise gereicht ward, vollkommen wieder hergestellt, ohne dass sich nach Verlauf mehrerer Monate eine Recidive der Fieberanfälle wieder geäussert hätte. Die Verhütung der Recidive des Fiebers, welche Wirkung leider der Chinarinde und deren Alkaloiden mangelt, dürfte diesem Stoff besonders eines Platzes in unserem Arzneyschatze würdigen.

Die *Variolaria amara* kommt auf verschiedenen Baumrinden, vorzüglich in bergigten, sonnigen Wäldern sehr häufig vor, und wird am leichtesten von der Buche wegen der glatten Oberfläche der Rinde gewonnen. Ich erhielt in einigen Stunden mehrere Pfunde dieser Flechte, indem ich dieselbe von stehenden Stämmen mit einem Messer abkratzte und auf einem darunter gehaltenen Papierbogen sammelte. Aus einem Pfunde der im Monat Juli gesammelten getrockneten Flechte,

Digitized by Google

gewann ich, mittelst der oben angeführten Methode, nahe an 4 Quentchen krystallinischer Substanz, und bin der Meinung, dass die Ausbeute beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten noch ergiebiger ausfallen dürfte.

Würde in ferner angestellten Versuchen die erwähnte, in therapeutischer Hinsicht wichtige Wirkung des Picrolichenins sich bewähren, und dürfte es also als würdiges Ersatzmittel der Chinarinde in der Heilkunde sein Glück machen: dann wäre das Bewusstseyn, zur Linderung der leidenden Menschheit ein Scherflein beigetragen zu haben, die schönste Belohnung meiner Arbeit.

Ueber das Atropin;

von

Rudolph Brandes.

Die Entdeckung der flüchtigen Beschaffenheit der giftigen Principe in den narkotischen Gewächsen veranlasste mich vor drei Jahren, in Gesellschaft meines damaligen Gehülfen, Herrn Silber aus Erfurt, mehrere derselben darzustellen. Zeit und Umstände verhinderten, diesen Versuchen die nöthige Ausdehnung zu geben und die chemischen Eigenschaften dieser neuen, dem von Reimann entdeckten Nicotin sehr verwandten, Stoffe im Detail zu erforschen. Ich begnügte mich vors Erste damit, nur einige Beobachtungen darüber anzustellen, dann eine kurze Notiz darüber meinem Freunde Schweigger-Seidel in Halle mitzutheilen und erst im Anfang des vorigen Jahres einige Bemerkungen darüber in Buchner's Repertorium bekannt zu machen, die ich später auch in das Archiv aufnahm, bei Gelegenheit der darin mitgetheilten gründlichen Abhandlung von Geiger über die Beschaffenheit des giftigen Princips des Schierlings. Seit einiger Zeit

habe ich meine Versuche, unterstützt von meinen Gehülfen, den Herren Wardenburg und Heindorf aus Berlin, wieder aufgenommen und werde ich solche, so wie es Zeit und Umstände erlauben, weiter fortsetzen. Wir haben uns zuerst mit den giftigen Bestandtheilen der Belladonna, des Bilsen und Stechapfels beschäftigt. Die nachfolgende Abhandlung ist dem Atropin gewidmet; ich werde in dem ersten Theile derselben von der Darstellung und Wirkung des Atropins, im zweiten Theile von seinen physikalischen Eigenschaften und Verhalten gegen Auflösungsmittel und im dritten Theile von dem Verhalten des Atropins gegen Säuren und andere Körper u. s. w. handeln.

Erster Theil.

Darstellung des Atropins und seine Wirkung auf den thierischen Organismus.

10 Pfund Belladonnakraut wurden mit 2 Pfunden Kalkhydrat und der nöthigen Menge Wasser in eine geräumige Destillirblase gegeben. Es wurde so lange destillirt, bis das übergehende Destillat nicht mehr alkalisch reagirte und der höchst unangenehme, widerlich betäubende Geruch, den es anfangs in einem sehr hohen Grade besass, nicht merklich mehr zu erkennen war. In der Vorlage waren einige Unzen mit vielem Wasser verdünnter Salzsäure vorgeschlagen. Im Ganzen wurden 30 Pfund Flüssigkeit überdestillirt.

So wie das übergehende Destillat von der vorgeschlagenen Säure gesättigt wurde, verlor es seinen widrigen penetranten Geruch, roch aber demohngeachtet noch unangenehm, aber anders als vor der Neutralisation mit Säure. Das Destillat war nun farblos und nur von einigen wenigen weissen Flocken getrübt, deren geringe Menge keine weitere Prüfung gestattete. Nach einem halbstündigen Stehen in einer zugekorkten, jedoch nicht ganz damit angefüllten Flasche nahmen die zuerst übergegangenen Portionen des Destillats eine

Digitized by Google

schwach gelbbräunliche Farbe an, während die zuletzt übergegangenen Antheile unter denselben Verhältnissen unverändert blieben.

Die sämmtlichen Flüssigkeiten wurden durch Destillation bedeutend eingeengt, wozu mehrere Tage Zeit erforderlich waren, zuletzt der Rückstand im Wasserdampfbade behandelt. Es bildete sich eine beträchtliche Salzmasse, unter Abscheidung vieler brauner harziger Flocken, welche dem ganzen Rückstande eine schmutzige Farbe ertheilten.

Diese bräunliche Salzmasse wurde mit absolutem, mit Aether vermischten Alkohol so lange behandelt, als dieser sich noch färbte und darauf von diesen Auflösungen der Alkohol und Aether im Wasserbade abgezogen. Hierdurch wurde eine braune, mit einem braunen harzähnlichen Pulver vermengte, salzartige Masse erhalten, die mit Wasser eine trübe braune Auflösung gab, in Folge des ausgeschiedenen harzigen Stoffs.

Die wässrigte Auflösung wurde in ein Retörtchen gegeben, mit Alkalilösung versetzt und dann die Flüssigkeit bis zur Trockne des Rückstandes abdestillirt. Das erhaltene Destillat war farblos, etwas dickflüssig, besass einen höchst widrigen, eigenthümlichen, dem Tabacksschmurgel etwas ähnlichen Geruch, und färbte sich an der Luft gelblich.

Die wässrige Flüssigkeit wurde mit Aether vermischt, sie nahm dadurch erst eine weisslich trübe Beschaffenheit an, der Aether schied sich aber hell ab. Er wurde von der unterstehenden wässrigten Flüssigkeit durch einen, mit einem eingeschliffenen Hahn, versehenen Scheidetrichter abgesondert und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis die wässrigte Flüssigkeit den widerlichen Geruch fast verloren hatte.

Der Aether wurde darauf in einem Wasserbade einer Destillation unterworfen, bis noch eine halbe Unze Flüssigkeit zurück war, welche den penetranten widerlichen Geruch im

Digitized by Google

höchsten Grade besass, der sich auch dem ganzen Raume mittheilte, worin das Glas, welches diese Flüssigkeit enthielt, geöffnet wurde.

Schon durch frühere Beobachtungen von der giftigen Wirkung dieser Substanz unterrichtet, wurde mit derselben folgender Versuch angestellt.

Einem Sperling wurden drei Tropfen dieser Flüssigkeit eingegeben. Es stellte sich gleich darauf erschwertes Athemholen ein, der Vogel streckte die Zunge aus dem etwas geöffneten Schnabel vor, die Federn sträubten sich in die Höhe, die Flügel fielen herab; nach fünf Minuten wurde die Respiration noch mehr erschwert, die Pupille erweiterte sich, der Kopf wurde krampfhaft zurückgezogen. Dann schien ein fast gefühlloser Zustand einzutreten; durch Scheuchen konnte der Vogel nicht dahin gebracht werden, sich fortzubewegen. Nach zehn Minuten machte er wiederholte Anstrengungen sich zu erbrechen, worauf er eine etwas schaumigte, gelblich gefärbte, dickliche Flüssigkeit von sich gab. Nach dieser Entleerung liessen die Vergiftungssymptome allmählig nach; der Vogel fing an sich zu erholen und nach einer Stunde war er wieder so weit hergestellt, dass er von dem ihm vorgeworfenen Futter zu fressen begann, jedoch behielt er noch nach 1½ Stunde ein krankes Ansehn.

Einem andern Sperlinge wurden 6 Tropfen dieser giftigen Flüssigkeit eingegeben. Es stellten sich dieselben Symptome ein, aber in einem verstärkten Grade, Neigung zum Erbrechen wurde diesmal nicht bemerkt. Nach 2 Minuten zogen sich die Füsse krampfhaft zusammen, das Thier konnte sich nicht ohne Stütze aufrecht erhalten, es fiel um, streckte die Füsse krampfhaft rückwärts und starb nach 30 Minuten unter häufigen Zuckungen.

Die Herrn Medicinalrath Dr. Hasse und Medicinalwundarzt Schuster hieselbst hatten die Güte, die Section des ge-

Digitized by Google

tödteten Vogels zu unternehmen und ich theile nachfolgenden Befund dieser Obduction mit. Nach Hinwegnehmen der äussern Bedeckungen fanden sich die venösen Gefässe der Kopfhaut mit Blut überfüllt. Im Zellgewebe der linken Halsseite war ein Blutcoagulum von der Grösse einer Erbse. Die rechte Drosselader strotzte von schwarzrothem Blute. Die Muskeln, namentlich die Brustmuskeln, waren dunkelroth gefärbt. Nach Eröffnung der Schädelhöhle zeigte sich, in der Gegend des Scheitels, ein in die Diplöe extravasirtes Blutcoagulum. Die Gefässe der Hirnhäute und des grossen Gehirns waren mit Blut überfüllt. Die Lungen waren braunroth, bedeckten aber das Herz nicht. Die Herzvorkammern, wie die auf- und absteigende Hohlader waren mit dickem, fast schwarzem Blute angefüllt. Die Herzkammern enthielten nur wenige Tropfen eines ebenfalls sehr kohlenstoffhaltigen Blutes. Die aufsteigende Aorta, so wie die übrigen arteriellen Gefässe, die das Messer verfolgen konnte, waren völlig blutleer. Im Hintergrunde der Brust fand sich auf beiden Seiten coagulirtes Blut, welches geplatzten Gefässen entronnen zu seyn schien. Der Magen enthielt noch Speisereste, mit einer Masse Sand und Stückchen von Ziegelsteinen untermischt. Der Geruch des Atropins wurde bei Eröffnung des Magens nicht wahrgenommen. Die Kranzvenen des Magens, die venösen Gefässe des *Tractus intestinorum*, namentlich des obern Theils desselben, waren von schwarzrothem Blute injicirt; der Darm von Luft ausgedehnt. Im Mesenterio fanden sich mehre Blutextravasate. Nach diesem Befunde ist zu schliessen, dass der obducirte Vogel in Folge eines durch die Vergiftung entstandenen blutigen Schlagflusses gestorben sey.

Es ist augenscheinlich, dass die destillirte Flüssigkeit den Tod des Vogels bewirkt hatte und den giftigen Bestandtheil der Belladonna enthalten musste. Aber sie konnte noch nicht als der völlig isolirte, giftige Bestandtheil gelten, weil sonst die tödtli-

Digitized by Google

che Wirkung in kleineren Dosen schon hätte erfolgen müssen, sondern sie musste denselben noch mit Wasser und etwas Aether, wie der Geruch zeigte, vermischt enthalten.

Die noch übrige durchsichtige, fast farblose Flüssigkeit wurde daher wieder in ein Retörtchen gegeben und in mässiger Wärme erhalten, bis das Destillat nicht mehr nach Aether roch; die Vorlage wurde dann gewechselt. Auf der Flüssigkeit in der Retorte schieden sich nun bräunlichte ölartige Tropfen ab, die sich nach und nach verdickten und endlich eine braune Masse von harzartigem Ansehn zurückliessen, welche den höchst unangenehmen Geruch des Atropins nur in sehr geringem Grade besass.

Diese harzartige Substanz löste sich in Wasser wenig auf, doch färbte sie dasselbe bräunlichgelb und reagirte auf gefärbtes Lackmuspapier schwach alkalisch.

Es lässt sich nicht denken, dass diese Substanz als solche zuvor in der reinen wasserklaren Atropinlösung sich befinden konnte. Vielmehr muss angenommen werden, dass sie sich durch Zersetzung, während der Destillation, erst gebildet haben müsse und dass sie identisch sey mit der braunen Substanz, die sich bereits bei dem Salze, während der anfänglichen Darstellung des Atropins, gebildet hatte. Ich werde auf diesen Umstand zurückkommen.

Für nothwendig hielt ich es aber, mich erst durch einen Versuch zu überzeugen, ob diese harzige Substanz auch die giftigen Eigenschaften der Auflösung besitze, aus welcher dieselbe sich abgeschieden hatte. Einem Sperlinge wurden daher nach und nach einige Grane davon beigebracht, die in etwas Wasser eingerührt worden waren. Es zeigte sich zwar anfangs eine erschwerte Respiration, aber schon nach 15 Minuten bereits war der Vogel so munter wie zuvor. Es ist ersichtlich, dass diese Substanz nicht mehr die giftigen Eigenschaften der Flüssigkeit theilt, aus welcher sie abge-

Digitized by Google

schieden worden ist. Auch Simonin und Ranque *) fanden bei ihren Versuchen, dass die harzige Substanz der Belladonna auch in ziemlicher Gabe nicht giftig wirke.

Diese Masse verdient aber noch insofern berücksichtigt zu werden, als sie ohne Zweifel in meinen frühern Versuchen über die Belladonna eine Rolle spielte, und bei dem noch nicht ganz reinen Atropin, mit welchem ich im Jahr 1828 Versuche an zwei Hunden anstellte **), mit Atropin vermischt sich befand. Auch dürfte diese harzige Substanz den Hauptbestandtheil in dem Atropin ausmachen, welches Tilloy darstellte ***).

Die von der braunen harzigen Masse abdestillirte Flüssigkeit war etwas dickflüssig, ungefärbt, aber wenig milchigt getrübt. Ich hielt es für angemessen, zu versuchen, ob sie dieselben giftigen Eigenschaften noch besitze, die ich zuvor daran wahrgenommen hatte.

Von dem Destillate wurde daher einem Sperlinge ein Tropfen eingegeben. Die oben bemerkten Vergiftungszufälle traten bald darauf ein. Nach 11 Minuten krampfhaftes Zusammenziehen der Fusszehen, so dass der Vogel nicht mehr aufrecht sich erhalten konnte; nach 30 Minuten nahmen diese Zufälle ab; nach drei Viertelstunden erfolgten, kurz hintereinander, zwei ziemlich bedeutende Darmausleerungen von natürlicher Consistenz, zehn Minuten später versuchte der Vogel, von dem vor ihm liegenden Futter zu fressen, ergriff mehrmals ein Körnchen davon, liess es aber, nachdem er es kurze Zeit im Schnabel gehalten hatte, wieder fallen; nach fünf Viertelstunden aber begann er wirklich zu fressen, und nach zwei Stunden hatte er sich wieder völlig erholt.

Von demselben Destillate wurden einem andern Sperlinge

*) Archiv XXXVIII. 285.

**) Archiv XXIV. 88. und XXVIII. 217.

***) Archiv XXVIII. 393.

Digitized by Google

zwei Tropfen gegeben, er schnappte einige Male nach Luft, bewegte krampfhaft die Flügel, die Federn sträubten sich in die Höhe, er zog die Beine rückwärts und starb schon nach einigen Secunden unter heftigen Zuckungen.

Einem dritten Sperlinge wurden jetzt drei Tropfen des Destillats beigebracht. Der Tod trat ungemein rasch, fast augenblicklich ein, unter heftigen Convulsionen, so schnell beinahe wie durch Blausäure.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel übrig, dass in diesem Destillate das giftige Princip der Belladonna enthalten seyn musste. Es war aber eine nur sehr geringe Menge davon endlich erhalten worden, und höchst wahrscheinlich musste sich ein grosser Theil desselben beim Verdampfen der salzsauren Salzlösung im Anfange der Darstellung zersetzt haben. Ich stellte deshalb eine neue Quantität dieses Körpers unter folgendem abgeänderten Verfahren dar.

Zehn Pfund trocknes Belladonnakraut wurden in einer Destillirblase mit der nöthigen Menge Wasser übergossen, und, nach aufgesetztem Helm, die Auskochung begonnen, mit der Absicht, einen Theil der übergehenden Dämpfe als Destillat zu sammlen. Als mehre Pfunde Wasser überdestillirt worden waren, wurde das Destillat geprüft. Es besass einen unangenehmen betäubenden, etwas krautartigen Geruch, aber nicht den penetrant widrigen, welchen das Destillat erhält, wenn unter Kalkzusatz Wasser über Belladonna destillirt wird. Das Destillat war nicht ganz wasserhell, sondern wenig milchigt gefärbt und es schwammen einige Flöckchen darin. Ich liess dasselbe mehre Monate im Keller stehen, aber es hatte sich nach dieser Zeit nichts daraus abgeschieden.

Um zu sehen, ob dieses Destillat eine giftige Wirkung besitze, wurden einem Sperlinge 10 Tropfen davon eingegeben, es schien zwar anfangs ein erschwertes Athemholen sich einzustellen, doch war dieses, wie sich nachher fand, nicht

Digitized by Google

merklich stärker, als wenn man dem Vogel eben so viel Tropfen reines Wasser gewaltsam einflösste; auch war er nach 15 Minuten völlig wieder wohl.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass die giftige Substanz des Belladonnakrauts durch eine einfache Destillation desselben mit Wasser nicht abgeschieden wird, sondern dass sie in dem Kraute in einer Verbindung sich befindet, die nicht flüchtig ist, und dass diese Verbindung erst durch Zusatz ätzender Alkalien aufgehoben werden muss, worauf das giftige Princip mit dem Wasser überdestillirt.

Das in der Blase befindliche wässrige Destillat wurde, sammt dem Krautrückstande aus derselben, herausgenommen, letzter ausgepresst, nochmals ausgekocht, das Dekokt mit 2 Pfund Kalkhydrat in die Blase zurückgegeben und die Destillation eingeleitet. Man darf in diesem Falle nur sehr mässiges Feuer geben, weil durch die Menge des sich entwikkelnden Ammoniaks und wegen der zähen Beschaffenheit des Dekokts dasselbe sehr aufschäumt und leicht übersteigt. Das Destillat wurde in einer Vorlage aufgefangen, welche sehr verdünnte Schwefelsäure enthielt, und die Destillation beendet, als nichts Alkalisches mehr überging. Das Destillat wurde dann vollends mit Schwefelsäure genau neutralisirt, um den zersetzenden Einfluss der Luft zu vermeiden, aus einer Retorte, zur Entfernung des Wassers, destillirt, und zuletzt ferner in der Retorte im Wasserbade langsam verdampft; demohnerachtet war die hinterbliebene bedeutende Salzmenge bräunlich gefärbt, obwohl bei weitem nicht so sehr wie bei den frühern Versuchen, wo die Salzflüssigkeit an der Luft verdampft worden war. Das Salz wurde mit Aetherweingeist ausgezogen, die Auflösung von dem schwefelsauren Ammoniakrückstande getrennt, die geistige Flüssigkeit durch Destillation davon abgeschieden und der Rückstand mit in Wasser gelöstem Aetzkali versetzt. An dem

Hals der Retorte war eine kleine Glaskugel angekittet, die mit einer senkrecht herunter gehenden Röhre versehen war, die das übergehende Destillat in einen kleinen, mit einer kaltmachenden Mischung umgebenen, Recipienten führte.

Es wurde jetzt ein ungefärbtes, ganz durchsichtiges, ungemein übelriechendes, alkalisch reagirendes Destillat erhalten, welches, mit seinem gleichen Volumen Aether geschüttelt, eine dickliche, opake weissliche, linimentartige Masse bildete, aus der sich auch nach vier und zwanzigstündiger Ruhe nur eine unbedeutende Menge Aether oben auf abgeschieden hatte. Es wurden daher nach und nach neue Quantitäten Aether der Flüssigkeit zugesetzt, wodurch sie die Eigenschaft verlor, eine solche dickliche Beschaffenheit anzunehmen, und endlich, als so oft Aether zugesetzt worden war, dass dieser zuletzt nicht mehr merklich nach Atropin roch, dünnflüssig und völlig durchsichtig wurde. Der abgeschiedene Aether wurde mit trocknem Chlorcalcium vier und zwanzig Stunden lang unter öfterm Umschütteln in Berührung gelassen, welches sich anfangs erweichte, dann zu einem weissen Pulver an der Oberfläche zerfiel, von kohlensaurem Kalk, welcher Gehalt an Kohlensäure noch von einem Rückhalte kohlensaurem Kali bei der Aetzkaliflüssigkeit herrühren möchte *).

Zweiter Theil.

Physikalische und chemische Eigenschaften des Atropins.

Das Atropin besitzt im reinen, auf die oben angezeigte Art dargestellten, Zustande eine etwas dickflüssige ölartige Consistenz, ist farblos, durchsichtig, nimmt aber an der Luft sehr bald eine gelbliche Farbe an, die darauf bräunlich wird und

*) Vergl. auch Geiger, Dess. Magazin XXXV. 265.

Digitized by Google

sich mehr und mehr verdunkelt. Sein Geruch ist höchst penetrant, widerlich, betäubend, verschwindet aber nach Neutralisation mit Säuren fast gänzlich, eben so wie ich dieses früher beim Coniin fand, auch Gisecke solches bemerkte, und Geiger kürzlich ausführlich dieses untersucht hat. Es besitzt einen brennenden, scharfen, bitterlichen Geschmack; etwas davon auf die Zunge gebracht, bewirkte ein brennendes Gefühl und Zusammenschnüren des Kehlkopfs.

Im wasserleeren Zustande reagirte es nicht auf geröthetes Lackmuspapier, Curcumä-, Rhabarber- und Fernambuckpapier; es bewirkte darauf einen fettigen Fleck, der, als das Papier einige Zeit an der Luft gelegen hatte, wieder verschwand, wobei das Papier auf dieser Stelle bräunlich gefärbt wurde, durch den Absatz einer harzartigen Masse. Wurde ein Tropfen des Atropins aber auf angefeuchtetes geröthetes Lackmuspapier gebracht, so wurde die blaue Farbe desselben nach einiger Zeit wieder hergestellt, auf die übrigen oben genannten Reagenzpapiere für Alkalien wurde aber keine merkliche Wirkung wahrgenommen.

Dass das Atropin mit Wasser sich verflüchtigen lässt, zeigt hinreichend die Art seiner Darstellung. Das Ammoniak, welches hierbei in Menge gegenwärtig ist, dürfte diese leichtere Verflüchtigung sehr begünstigen. Um das Verhalten des wasserleeren Atropins in dieser Beziehung zu prüfen, wurde etwas desselben in ein Retörtchen gegeben, das in ein Bad von einer concentrirten Auflösung von Chlorcalcium gestellt wurde, welche Auflösung durch eine Weingeistlampe in stetem Kochen sich befand. An den Hals des Retörtchens wurde eine in eine Kugel auslaufende Glasröhre befestigt, die man in eine kaltmachende Mischung tauchte. Die Wärme hatte schon eine geraume Zeit eingewirkt, ehe man bemerkte, dass sich in der Röhre des Recipienten eine verdichtete Flüssigkeit sammelte. Die Verflüchtigung oder Destillation ging

Digitized by Google

so langsam vor sich, dass die Auflösung des Chlorcalciums mehrmals bis zur Trockne verdunstet und frisches Wasser wieder zugesetzt wurde. Der Versuch wurde über zwei Stunden unterhalten, die Temperatur war oft über 135° R.; die Menge des übergegangenen Destillates betrug aber kaum 10 Gran; auch bemerkte man nicht, dass die in der Retorte befindliche Flüssigkeit eigentlich ins Sieden gekommen wäre. Als sie endlich aus der Retorte überdestillirt war, zeigte sich in derselben ein bräunlicher, klebrichter, harzähnlicher Rückstand. Es war sonach wieder ein bedeutender Theil des Atropins zersetzt worden. Die harzartige Masse war aber fast geruchlos, in Wasser unlöslich, auch Alkohol wirkte nicht sehr darauf; Aether und Terpentinöl aber nahmen sie leichter auf und bildeten damit bräunlich gefärbte Lösungen.

Dieser Versuch zeigt, dass das Atropin nur rectificirt werden kann bei gleichzeitig eintretender Zersetzung eines Theiles desselben, mit Berücksichtigung seiner schon früher erwähnten Eigenschaften; dass dasselbe zwar an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach sich verflüchtigt, dass es mit Wasser, und noch leichter mit ammoniakhaltigem Wasser überdestillirt, dass aber sein Siedepunkt bedeutend hoch liegt, wahrscheinlich über 150° R., und dass es hierin dem Nicotin sich ähnlich verhält.

Das in dem vorstehenden Versuche überdestillirte Atropin war völlig farblos, dickflüssig, von ölartiger Consistenz, besass den höchst unangenehmen Geruch in hohem Grade, schmeckte scharf bitterlich, bewirkte, in geringster Spur mit der Zunge in Berührung gebracht, ein sehr beengendes Gefühl im Schlunde, und der Kopf wurde sehr eingenommen. Auf Papier brachte es einen Fettfleck hervor, der nach einiger Zeit an der Luft verschwand, schneller beim Erwärmen. Auf Reagenzpapier zeigte es in diesem Zustande keine alkalische Reaction; angefeuchtetes geröthetes Lackmuspapier wurde

Digitized by Google

aber davon wieder blau. Es wurde nicht so schnell an der Luft zersetzt, als das noch wasserhaltige. Bei einer Temperatur von — 7° R. wurde es nicht fest und nahm auch keine trübe Beschaffenheit an.

Um die Wirkung dieses rectificirten Atropins auf den thierischen Organismus zu untersuchen, wurde ein dünnes Glasstäbchen damit berührt und einem Sperlinge dieses über die Zunge gestrichen. In den ersten drei Minuten schien der Vogel dadurch nicht merklich beunruhiget zu werden; dann aber trat eine sehr erschwerte Respiration ein; die Federn sträubten sich über den ganzen Körper in die Höhe. Nach 15 Minuten machte der Vogel Anstrengung zum Erbrechen, und wirklich trat ein viermal wiederholtes Erbrechen ein, wodurch er das zu sich genommene Futter, mit etwas gelblichweisser schleimigter Materie umhüllt, von sich gab. Er strengte sich noch mehrmals an, um zu erbrechen, jedoch vergebens. Die Respiration wurde bedeutend mehr erschwert, der Kopf fiel oft vorn über, oft wurde er convulsivisch zurückgezogen, die Beine wurden starr, nach hinten ausgestreckt. Nach einer halben Stunde fiel das Thierchen um, und lag wie todt; Flügel und Beine bewegten sich indess noch abwechselnd convulsivisch, und eine Viertelstunde später stellten sich in den Beinen, in kurzen und längern Zwischenräumen, noch convulsivische Zukkungen ein, während übrigens der Vogel wie todt dalag; dann hörten auch diese auf und nach Verlauf einer Stunde waren alle letzten Thätigkeitszeichen verschwunden.

Die Herrn Dr. Hasse und Schuster hatten die Güte, auch diesen Vogel zu seciren und das Resultat der Section ist folgendes. In der Diploë der Knochen fand sich ein kleines Blutextravasat. Das Gehirn füllte die Schädelhöhle völlig aus und war sehr blutreich. Auf der *Basis cranii* fand sich in der Nähe des grossen Hinterhauptlochs ein Extravasat von dunkelgefärbtem Blute. Die Drosseladern waren blutleer,

Digitized by Google

die Aorta und die absteigende Hohlader ebenfalls. In der Vorkammer des Herzens war wenig sehr dunkel gefärbtes halbflüssiges Blut. Die Lungen zeigten sich sehr blutreich. Die Kranzgefässe des Magens und die Gefässe der Gedärme fanden sich mit schwarzgefärbtem Blute angefüllt und die aufsteigende Hohlader war von ähnlichem Blute angefüllt.

Wir vergifteten einen Sperling zur Vergleichung mit Belladonnaextract. Die Symptome, welche dieses in einer Gabe von 1 — 2 Gran hervorbrachte, waren dieselben, welche wir bei Vergiftung mit Atropin angemerkt haben.

Wasser. Dass sich das Atropin in Wasser auflöst, haben wir bereits bei der Darstellung desselben bemerken können. Es scheint aber, dass dasselbe eine bestimmte chemische Verbindung mit Wasser, ein Hydrat, zu bilden vermöge, welches schneller und leichter in Wasser sich auflöset, als das völlig wasserleere Atropin. Wenn man nur wenig Wasser, 2 — 3 Theile, mit diesem Körper in Verbindung bringt, so bildet sich eine weissliche, durchscheinende, dickliche Masse, ähnlich, wie ich oben angeführt habe, wenn man die concentrirte Auflösung bei der Operation der Darstellung mit Aether schüttelt; erst nach Zusatz von mehr Wasser entsteht eine durchsichtige Auflösung.

Wurde das wasserleere, rectificirte Atropin mit etwas Wasser geschüttelt, so schied es sich erst in ölartigen Tröpfchen wieder ab; wurde mehr Wasser hinzugesetzt, so verminderte sich die Menge des Atropins sichtlich und das Wasser wurde opalisirend und weisslich getrübt. Erst nach Zusatz von vielem Wasser verschwand diese Trübung. Mit ammoniakhaltigem Wasser schien das Atropin leichter als mit reinem Wasser eine durchsichtige Flüssigkeit zu bilden.

In diesem Verhalten des Atropins liegt wahrscheinlich der Grund einiger abweichend scheinender Verhältnisse des-

Digitized by Google

selben. Als Hydrat vermischt es sich leichter mit dem Wasser; als wasserleerer Körper, welcher, vermöge seiner dicklichen Consistenz und ölartigen Beschaffenheit, dem Eindringen des Wassers mehr Widerstand entgegensetzt, aber schwieriger und erst nach und nach. Auch dürften darin die Unterschiede liegen, die in den Wirkungen desselben aus mehren der angeführten toxikologischen Versuche sich ergeben. Das concentrirte wasserhaltige Atropin bewirkte den Tod des Sperlings fast augenblicklich, so schnell wie Blausäure, in einem Versuche, während das rectificirte wasserleere, wie der letztangeführte Vergiftungsversuch zeigt, lange nicht so schnell wirkte. Freilich war hier nur eine sehr geringe Menge angewendet worden, die auch bald schon wieder ausgebrochen wurde, aber es gingen doch erst mehrere Minuten hin, ehe die Vergiftungssymptome sich einstellten. Nicht nur ist das Hydrat leichtlöslicher in Wasser und bedingt dadurch eine raschere Mittheilung und Wirkung des Giftes, sondern es ist auch, wie die Darstellungsversuche angeben, flüchtiger als das wasserleere Atropin, und auch dieser Umstand darf bei der vergleichenden Wirkung nicht ausser Acht gelassen werden.

Alkohol von 70% und absoluter Alkohol lösen das Atropin leicht auf. Wird der Auflösung wenig Wasser zugesetzt, so wird sie anfangs trübe, bald aber wieder klar. Dieses tritt auch bei Zusatz von vielem Wasser ein, und überhaupt macht die Gegenwart von Alkohol das Atropin leichtlöslich in Wasser. Die alkoholische Auflösung des wasserleeren Atropins zeigte auf Curcumäpapier und Rhabarberpapier keine Reaction.

Aether, wasserhaltiger und absoluter, lösen das Atropin auf, und entziehen es auch der wässrigten Lösung. Wenn man letztere in etwas concentrirtem Zustande mit Aether schüttelt, so wird sie weisslicht, dicklich, nimmt eine linimentartige Beschaffenheit an, und es sondert sich

Digitized by Google

nach längerer Zeit kaum wieder etwas Aether ab. Eine ziemliche Portion desselben ist nöthig, um dem Wasser diese trübende Materie völlig zu entziehen.

Mandelöl und Terpentinöl vermischen sich mit dem Atropin.

Wenn man Atropin mit diesen Lösungsmitteln behandelt, welches an der Luft schon braun geworden ist, so bildet es auch mit vielem Wasser keine völlige Auflösung, sondern es scheidet sich eine klebrigte Masse ab, die sich mit der Zeit mehr verdickt. Aether und Alkohol aber lösen auch ein solches braunes Atropin völlig auf.

Dritter Theil.

Verhalten des Atropins gegen Säuren, einige andere Körper und sonstige Bemerkungen.

Atropin und Schwefelsäure.

Wird Atropin mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so löst es sich darin mit gelbbräunlicher Farbe auf. Wird die Auflösung allmälig erhitzt, so nimmt sie bei einer gewissen Temperatur eine schöne rosenrothe Farbe an; bei stärkerem Erhitzen färbt sie sich braun, wird dunkel und endlich findet eine Verkohlung Statt.

Etwas Atropin wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Der unangenehme Geruch desselben war dadurch fast völlig verschwunden, aber nicht ganz. Die schwefelsaure Auflösung wurde in ein Retörtchen gegeben und aus dem Wasserdampfbade bis zur Trockne des Rückstandes abdestillirt. Das übergegangene Destillat war nicht farbenlos, sondern wenig opalisirend, hatte auch noch einen etwas unangenehmen Geruch. Durch Chlorbaryum wurde aber keine Trübung darin bewirkt. Um zu sehen, ob dieses Destillat eine giftige Beschaffenheit besitze, wurden einem Sperlinge 6 Trop-

Digitized by Google

fen desselben eingegeben. Das Athemholen erschien zwar darnach anfangs erschwert zu werden, indessen nicht merklich mehr, als wenn dem Vogel eben so viel Tropfen reines Wasser gewaltsam eingeflösst wurden; nach einer Viertelstunde war er wieder völlig munter.

Dieser Versuch zeigt mithin, dass das Atropin mit der Schwefelsäure sich verbindet, und dadurch die Eigenschaft verliert, mit den heissen Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen. Das schwefelsaure Atropin ist also bei der Temp. des kochenden Wassers nicht flüchtig.

Der in dem Retörtchen befindliche Rückstand war trokken, bräunlich, völlig geruchlos. In Wasser löste es sich nur theilweise auf; ein brauner, flockiger, harzartiger Körper blieb ungelöst zurück. Die Auflösung, welche von letzterem durch ein Filtrum geschieden war, war farblos; sie wurde in gelinder Wärme verdunstet und hinterliess dadurch eine Masse, die folgende Eigenschaften zeigte. Sie war geruchlos, schwach gelbbräunlich, von schmierig gummiähnlicher Consistenz, hin und wieder zeigten sich in der Masse sehr kleine prismatische Krystallen. Chlorbaryum brachte in der Auflösung einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt hervor, und Aetzkaliflüssigkeit entwickelte daraus den höchst unangenehmen Geruch des Atropins, der dabei auch entfernt ammonikalisch zu seyn schien.

Wurde wässrigtes Atropin, welches schon theilweise zersetzt oder dessen Lösung in Wasser durch braune harzige Flokken getrübt war, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, so entstand nach Filtriren eine gelbliche Flüssigkeit, die, in sehr gelinder Wärme verdunstet, eine gelblichbräunliche Masse hinterliess, worin einzelne krystallinische Körnchen zu bemerken waren. Wasser löste die Verbindung auf mit Zurücklassung brauner Flocken.

Digitized by Google

Atropin und Salpetersäure.

Verdünnte Salpetersäure wurde mit wässrigtem Atropin vermischt. Die Auflösung wurde in einem Uhrgläschen verdunstet und hinterliess einen gelblichen gummiähnlichen Rückstand von krystallinisch körnigem Ansehn. Diese Masse war fast geruchlos, entwickelte durch Aetzkaliflüssigkeit fortwährend den penetranten Geruch des Atropins. Es wurde derselben noch etwas concentrirte Salpetersäure zugesetzt und sie damit zur Trockne verdampft. Der Rückstand war jetzt dunkler gefärbt, in Wasser mit Hinterlassung gelbbrauner Flocken löslich, die Auflösung reagirte sehr schwach sauer, gab aber nach Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit den uuangenehmen Geruch des Atropins noch deutlich zu erkennen.

Atropin und Salzsäure.

Wurde wässriges Atropin mit Salzsäure vermischt, so entstand eine farblose Auflösung; mit dem durch bräunliche Flocken etwas getrübten Atropin eine gelbliche. Durch Verdunsten der Auflösung in einem Uhrgläschen hinterblieb eine bräunliche Masse, der etwas körnigt Krystallinisches eingemengt zu seyn schien. Diese Verbindung löste sich in Wasser mit schwach gelblicher Farbe und Absatz einiger gelblichen Flokken auf. Die Auflösung war geruchlos und neutral, und entwickelte durch Alkali den Atropingeruch im hohen Grade.

Atropin und Phosphorsäure.

Farbloses rectificirtes Atropin wurde mit Wasser vermischt und wenig Phosphorsäure hinzugesetzt, so dass dieselbe nicht im Ueberschuss sich befand. Es wurde eine klare Mischung erhalten, die, in einem Uhrgläschen verdunstet, eine gelblichweisse gummiähnliche Masse hinterliess, in der man eine geringe körnigte Krystallisation bemerken konnte. Die phosphorsaure Verbindung löste sich in Wasser ohne Abschei-

Digitized by Google

dung von Flocken auf; die Auflösung war farblos, neutral und gab durch Kali zersetzt den Atropingeruch aus.

Atropin und Oxalsäure.

Wurde eine Auflösung von Oxalsäure mit wässrigtem Atropin vermischt, so entstand eine merkliche weisse Trübung, die durch Zusatz von mehr Wasser aber wieder verschwand. Die Auflösung gab nach Verdunsten eine hellbräunlichgelbe, salzartige Masse, die sich in Wasser unter Absatz weniger gelblichen Flocken auflöste. Die Auflösung war farbenlos und liess durch Aetzkali den Atropingeruch erkennen.

Atropin und Weinsteinsäure.

Die Auflösung der Weinsteinsäure gab mit wässrigtem, schon etwas gefärbten Atropin eine Auflösung, die beim Verdunsten einen bräunlichen gummiähnlichen, und krystallinisch körnigten Rückstand bildete. Dieser löste sich in Wasser unter Absatz einer bräunlichen harzigen Masse mit gelblicher Farbe auf. Die Auflösung reagirte schwach sauer.

Atropin und Essigsäure.

Schon etwas zersetztes wässriges Atropin mit Essigsäure vermischt, lieferte beim Abrauchen eine bräunliche extractartige, dabei krystallinisch körnigte Masse. Diese wurde von Wasser unter Absatz harziger Flocken aufgenommen. Die Auflösung war völlig neutral, fast geruchlos. Sie wurde in ein Retörtchen gegeben und mit Aetzkaliflüssigkeit der Destillation unterworfen. Das Destillat besass alle Eigenschaften des wässrigten Atropins, und einem Sperlinge eingegeben, bewirkte es den Tod desselben unter schon angeführten Symptomen.

Digitized by Google

Atropin und Jod.

Wurde rectificirtes farbloses Atropin mit Jod vermischt, so färbte sich erstes gelbbraun und wurde durch Aufnahme des Jods dickflüssig. Es zeigten sich dabei keine Nebel. Nach einem neuen Zusatz von Jod wurde die Flüssigkeit, unter Aufnahme desselben, dunkelrothbraun. Wurde dieser Masse Wasser zugesetzt, so färbte sich dieses gelblich und die Verbindung des Atropins mit dem Jod sonderte sich in Form kleiner brauner Oeltropfen ab, die auch in einer ziemlichen Quantität Wasser sich nicht völlig auflösten, obwohl dasselbe dadurch gelb gefärbt wurde.

(Fortsetzung folgt).

Isomerische Körper.

Eine Anmerkung, welche bei Gelegenheit eines Auszugs aus Berzelius Abhandlung über die Zusammensetzung der Wein- und Traubensäure in Buchner's Repert. 38. p. 311. diesem Auszug angehängt ist, giebt uns Gelegenheit, eine neue Ansicht über diejenigen Körper zu berühren, die der Verfasser dieser Anmerkung, Buchner, ausgesprochen hat; er sagt:

„Wir kennen bereits mehrere isomerische Körper, z. B. „die Phosphorsäure und Pyrophosphorsäure, „Wein- und Traubensäure; Cyan- und Knall-„säure; lösliche und unlösliche Cyanursäu-„re; cyansaures Ammoniak und Harnstoff; „aspartsaures Ammoniak und Aspargin.

„Hieher gehören auch verschiedene schon früher ge-„kannte chemische Verbindungen, z. B. *Wasser und „Knallgas; Ammoniak und ein Gasgemisch von 1 Vol. „Stickstoff und 2 Vol. Wasserstoff; Oxalsäure und „ein Gemisch von gleichen Vol. Kohlenoxyd und Koh-*

„lensäure, oxydirtes Stickgas und ein Gasgemisch von „2 Vol. Stickstoff und 1 Vol. Sauerstoff; Salpeter„säure und ein Gemisch von 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. „Sauerstoff.“ . . . . .

Wir fahren nicht weiter fort, diese Buchner'schen isomerischen Körper herzuzählen: aber welche Begriffe werden den Lesern des Repertoriums von dieser wichtigen Klasse von Verbindungen hier beigebracht; sie müssen darnach glauben, dass Druckerschwärze und Papier isomerisch mit Buchner's Innbegriff der Pharmacie ist.

Muster eines chemischen Styls oder Rüge hinsichtlich der Einwirkung der Salpetersäure auf essigsaures Silber, nach den Versuchen von Dr. Schweinsberg.

Herr Schweinsberg (Buchner's Repert. XXXVIII. 409), unzufrieden mit den bekannten einfachen und leichtausführbaren Reinigungsmethoden des Silbers, hatte bei der Bereitung von Höllenstein mehrmals recht unangenehme Erfahrungen gemacht, die ihm eine neue andere Reinigungsmethode wünschenswerth machten, und über welche er später ohne den geringsten Zweifel nichts mittheilen wird. Nachdem er mehrere Methoden versucht hatte, ohne günstiges Resultat, fand er eine von Dumenil angegeben, die darin besteht, das kupferhaltende Silber in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit essigsaurem Kali zu präcipitiren und das niedergeschlagene essigsaure Silber noch feucht in Salpetersäure aufzulösen. (Schweigg. Journ. XXIV. 96).

Diese Methode ist, wenn man sie mit den bekannten vergleicht, zur Scheidung des Kupfers vom Silber eine der

Digitized by Google

unvortheilhaftesten und schlechtesten, die sich nur denken lässt. Nun kommt aber der Styl:

„Nichts war mir erwünschter in meiner Höllenstein-„Verlegenheit, als die Auffindung dieser Methode, und ich „schritt daher (was niemand anders als Schweinsberg ge-„than hätte) sogleich zur Anstellung eines Versuchs.

„Aber wie ergriff mich Erstaunen, Verwunderung und „Verdruss, als ich beim Behandeln des mit Löschpapier etwas „gepressten, jedoch immer noch sehr feuchten Silberpräcipi-„tats mit chemisch reiner Salpetersäure von 1,27 auch nicht „die entfernteste Spur von Auflösung wahrnahm, selbst als „ich das Gemenge anhaltend und immerwährend erhitzte.“

Genug von dem Styl. Nun ein Rath an Herrn Schweinsberg.

Die Hauptbestandtheile Ihrer Aufsätze gewöhnlich ist Wasser, das Sie in Dinte und Druckerschwärze verwandlen, und das Sie sich ausserdem noch bezahlen lassen, warum haben Sie es bei diesem Versuche gespart; hätten Sie etwas und dann noch ein wenig hinzugesetzt, so wäre Dumenil ein glaubwürdiger Mann geblieben.

So aber haben Sie ihm mit dem gesparten Wasser die Ehre vom Leibe gewaschen. Haben Sie denn in Ihrer Praxis noch nie die Erfahrung gemacht, dass sich salpetersaures Silber in etwas starker Salpetersäure gar nicht auflöst, und dass von ganz concentrirter Salpetersäure das metallische Silber gar nicht angegriffen wird, wenn man kein Wasser zusetzt.

Sie erwähnen aber einer grossen Gefahr, der Sie bei diesem Versuche ausgesetzt gewesen sind, Seite 411. Anmerkung.

„Dieses Erhitzen war sogar mit Gefahr verbunden, es „geschah in einem Porzellantöpfchen über der Weingeistlampe, „der Niederschlag stiess aber so heftig, dass, selbst ungeach-„tet des immerwährenden Umrührens, Parzellchen des Nie-„derschlags herausgeworfen und mir sogar etwas dabei ins

Digitized by Google

„Auge geschleudert wurde, was mich nicht wenig in Schrecken setzte.“

Ich will Ihnen noch eine viel grössere Gefahr mittheilen, welcher einer meiner Freunde sich aussetzte. Dieser wollte in einem Glasröhrchen eine Flüssigkeit zum Sieden bringen und die Veränderungen, die dabei vor sich gingen, mit Genauigkeit beobachten, da er nun die Gewohnheit hatte zu schnupfen und mithin leicht Taback in das Röhrchen aus der Nase fallen konnte, so klebte er sich ein Stückchen brennendes Wachslicht auf die Nase und brachte mit Hülfe desselben die Flüssigkeit zum Sieden. Nichts konnte jetzt leichter vor sich gehen, als das Beobachten; allein bedenken Sie die Gefahr, wenn mein Freund hätte niesen müssen.

L.

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Bemerkungen über die spiegelnden Flächen des Sandsteins;

von

Wilhelm Brandes.

Unter den geognostischen Verhältnissen des Lippischen Landes sind diejenigen des Teutoburger Waldes die interessantesten. Es finden sich daselbst die Flötzgebirge vom Muschelkalk bis zur jüngsten Flötzformation der Kreide. Jedoch ist in dieser Gebirgskette der Muschelkalk, der Quadersandstein und die Kreideformation vorzüglich ausgebildet, während der

Digitized by Google

Keuper und die ganze Juraformation, welche zwischen dem Muschelkalk und dem Quadersandstein ihre Stelle haben, mehr oder weniger verdrängt sind.

Diese drei verschiedenen Hauptgebirgsformationen des Teutoburger Waldes bilden drei Ketten, die von der Velmerstodt bis zum vollständigen Querdurchbruch in der Döhrenschlucht in nordwestlicher Richtung parallel neben einander fortlaufen. Von hier weicht ihre Richtung mehr nach Westen ab, bis sie bei Bielefeld aufs neue durch eine Querschlucht durchbrochen werden.

Die nördliche dieser drei Parallelketten besteht aus Muschelkalk, die südliche aus Kreide und die innere aus Quadersandstein. Eine ausführliche Beschreibung der geognostischen Verhältnisse dieser Bergketten würde mich hier zu weit führen, und ich will nur hinsichtlich des Einfallens dieser Gebirgsmassen bemerken, dass der Muschelkalk auf der Strecke von Horn bis zur Döhrenschlucht eine regelmässige Sattelform zeigt. Sehr deutlich findet man dieses am Büchenberge und am Königsberge bei Detmold, wo der Muschelkalk auf der nördlichen Seite gegen Norden und auf der Südseite gegen Süden einfällt. Jenseits der Döhrenschlucht aber geht diese Sattelbildung zur völligen Seigerstellung über, und neben ihr stehen auch die Schichten der beiden anderen Ketten (der Quadersandstein und die Kreide) senkrecht, ja zuweilen in vollkommner Ueberstürzung, so dass Hoffmann zu der Meinung veranlasst ist, dass dieser Theil der Bergkette sich aus einer Spalte erhoben und dadurch in seine gegenwärtige widernatürliche Stellung versetzt worden sey.

Eine geognostische Excursion führte mich im vorigen Herbste auf die Velmerstodt, einen der höchsten Lippischen Berge. Er ragt zu einer Höhe von 1440′ übers Meer empor, und gehört zur mittleren Reihe der drei Parallelketten, besteht also aus Quadersandstein.

Digitized by Google

Die grottesken Klippenbildungen und die Ablagerung i mächtigen Bänken, welche dieser Sandsteinformation eigen thümlich sind, zeigen sich hier in den Eggersteinen und an de zu Tage stehenden sehr hohen senkrechten Wänden der Vel merstodt, und ein schönes Profil bildet der Sandsteinbrucl am Gipfel dieses Berges.

Dieser Sandstein hat ein gleichförmiges feines Korn, mei stens eine gelblich weisse Farbe, die ins Graulichgelbe und in Rothe übergeht, und ist oft mit schmalen und breiten braun rothen und auch hin und wieder mit schmalen weissen Strei fen durchzogen. Er enthält nur sehr wenig eisenschüssige thonigtes Bindemittel, entwickelt deshalb beim Anhauchen nu einen schwachen Thongeruch und zerfällt beim Reiben leich zu feinen Körnern.

Mehrere Sandsteinblöcke zeigten eine weisse, hin und wie der gelbe und röthliche, glatte, selbst spiegelnde Oberfläche welche von der Bruchfläche des Sandsteins ganz verschieden ist. Ob diese Oberfläche von der Substanz des Sandstein selbst, oder von einer fremden Masse gebildet sey, kann nu durch eine chemische Untersuchung entschieden werden, und die Entscheidung dieser Frage schien mir interessant genug eine chemische Analyse dieser Substanz und des Sandsteins anzustellen.

Diese weisse Substanz bildet auf dem Sandstein eine sehr dünne Lage, und ist so fest mit demselben verbunden, dass es sehr schwer hält, sie abzusondern. Die Untersuchung konnte deshalb nur mit 10 Gran dieser Masse vorgenommen werden.

Diese 10 Gran verloren durch Glühen 0,2 Gran Wasser. Der geglühete Rückstand hatte eine etwas röthliche Farbe erhalten. Er wurde mit Salzsäure ausgekocht und das Unaufgelöste auf einem Filter gesammelt und ausgesüsst. Da jedoch die Salzsäure nur wenig aufgenommen hatte, so

Digitized by Google

wurde der Rückstand durch Glühen mit Aetzkali aufgeschlossen und dadurch, nach Behandlung mit Salzsäure u. s. w., 9,5 Gran weisse Kieselerde erhalten.

Die durch das Aufschliessen erhaltene salzsaure Auflösung wurde mit der bei der ersten Behandlung mit Salzsäure gewonnenen vereint und mit Ammoniak gesättigt, wodurch ein braunrother flockiger Niederschlag entstand, welcher nach dem Abscheiden und Glühen ⅛ Gran eisenhaltiger Thonerde ergab.

In der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit brachte oxalsaures Kali anfangs nur eine geringe Trübung hervor, und erst nach einigen Stunden hatte sich ein geringer Bodensatz abgelagert, der zu 0,1 Gran geschätzt wurde und 0,05 kohlensauren Kalks entsprach.

Die von der Absonderung des Kalks erhaltene Flüssigkeit gab durch Kochen mit Aetzkali einige Flocken Bittererde, deren Menge jedoch nur zu 0,05 Gran geschätzt werden konnte.

100 Gran dieser Substanz bestehen demnach aus:

Kieselerde . .	95 Gran
eisenhaltiger Thonerde	1,2 —
kohlensaurem Kalk	0,5 —
Bittererde . .	0,5 —
Wasser . . .	2,0 —
	99,2 Gran.

Die chemische Untersuchung des Sandsteins, welche ganz auf dieselbe Art angestellt wurde, ergab als Bestandtheile desselben in 100 Gran:

Kieselerde . .	95,2 Gran
eisenhaltige Thonerde	1,0 —
kohlensauren Kalk	0,6 —
Bittererde . .	0,6 —
Wasser . .	2,3 —
	99,7 Gran.

Die weisse Substanz der glatten Oberfläche zeigt hiernach von dem Sandstein selbst so wenig Verschiedenheit, dass beide für identisch gehalten werden können. Wodurch mag nun die

Digitized by Google

spiegelnde, schwach gefurchte Fläche entstanden seyn Schwerlich lässt sich annehmen, dass sie bei der Bildung de Sandsteins entstanden sey, sondern es ist mir wahrscheinlich dass die Sandsteinmasse irgend eine Bewegung erlitten habe und dass durch ein dadurch hervorgebrachtes Reiben der Kluft flächen diese glänzende Oberfläche sich bildete. Es zeigt sicl alsdann hier ein ähnlicher Vorgang, wie bei der Bildung dei Spiegelflächen der Gangmassen statt gefunden hat. Das Verwerfen der Gänge in Gebirgen durch andere Gänge oder Rükken macht es wahrscheinlich, dass das Hangende auf dem Liegenden heruntergerutscht ist, wodurch eine mächtige Reibung und durch diese die Spiegelflächen entstanden, welche sich bei den Gangmassen finden.

Ist diese Ansicht auch für unsern Sandstein anzunehmen, so müsste also irgend eine Bewegung in demselben stattgefunden haben, wodurch eine Reibung der Kluftflächen und dadurch die glänzende Oberfläche entstanden wäre. Es könnte also hierin die von Hoffmann aufgestellte Meinung, dass die ganzen Gebirgsmassen gehoben seyn, einige Bestätigung finden.

Mikroskopische Untersuchung des Zellgewebes des Marks und der Rinde von Cereus Peruvianus und der ungemeinen Anhäufungen prismatischer Krystallen von oxalsaurem Kalk, welche sich im Innern jeder der Bläschen dieses Gewebes finden;

von

P. J. F. Turpin *).

Seit ohngefähr dreissig Jahren hat man beobachtet, dass in gewissen vegetabilischen Zellgeweben, zwischen den Bläs-

*) *Annales des sc. nat.* XX. 26.

chen, nadelförmige Krystalle, bald isolirt und zerstreut, bald in Bündel vereinigt, in der Längenrichtung der Stengel und Blätter sich bildeten.

Rafn scheint, in seiner Physiologie der Pflanzen, zuerst die Existenz dieser Krystalle in dem Milchsafte gewisser Euphorbien erkannt zu haben.

A. Jurine redet in seiner gelehrten Abhandlung unter dem Titel: Versuche über die Organisation der Blätter *), von denselben Körpern, die er in dem Zellgewebe mehrerer Vegetabilien gefunden hat und theilt davon zwei gute Zeichnungen mit. Dieser ausgezeichnete Beobachter erwähnt über diese Körper folgendes:

„Ausser den erwähnten Kugeln **) findet man in den Schläuchen einiger Pflanzen eigenthümliche Organe, deren Behuf ich nicht kenne.“

„Diese Organe sind kleine prismatische, glatte, durchsichtige Fäden, von gleicher Länge, die an jeder Seite in eine Spitze sich enden und in Bündel vereinigt sind.“

„In dem Blatte der *Fritillaria*, welches einige Zeit macerirt worden ist, unterscheidet man mit blossem Auge diese Bündel, die die Schläuche durchschneiden, als kleine, längliche, weissliche und silberfarbene Körper, die nach der Längenrichtung des Blattes zerstreut sind.“

„Ich habe sie in der Zwiebel von *Leucojum vernum*, von *Scilla bifolia* und *maritima*, und in den Stengeln und Blättern von *Phytolacca decandra* wiedergefunden, in welchen letzteren sie sehr durchsichtig sind, vorzüglich nach Entfernung des Häutchens der innern Oberfläche.“

„In der Aloe sieht man ausser diesen Bündeln eine grosse Menge anderer, den obigen ähnliche, prismatische Fäden, die

*) *Journ. de Phys. LVI.* 187. 188.

**) Blattgrün (*Globuline verte du tissu cellulaire des feuilles*).

Digitized by Google

aber isolirt und dicker sind und, wie es mir schien, zwischen den Intercellulargängen liegen.

Noch habe ich in dem Stengel von *Nenuphar* andere isolirte Fäden gefunden, die ebenfalls zwischen den Zellen liegen, aber cylindrisch und an ihren äussern Flächen eingeschrumpft waren und in deren Mitte gewöhnlich zwei oder drei Aeste abgehen.

„Zufällig berührte ich bei der Untersuchung der Aloe mein Gesicht mit den Händen und fühlte bald ein heftiges Jucken, welches ich der Uebertragung dieser Prismen auf meine Haut zuschrieb. Um mich davon zu überzeugen, rieb ich die obere Seite meiner Hand mit einem Blattstücke von dieser Pflanze, wodurch bald nachher ein starkes Brennen und eine darauf folgende Hautentzündung entstand. Derselbe Versuch mit dem Parenchym von *Scilla maritima* brachte dieselben Wirkungen hervor.“

„Beim Querdurchschnitt der Blätter von Hyacinthen, Narcyssen, von *Amaryllis formosissima*, *Scilla bifolia* sieht man aus allen eigenen Gefässen einen schleimigen und durchsichtigen Saft ausschwitzen, welcher eine Menge dieser prismatischen Fäden einschliesst, wodurch dieser Saft eine Silberfarbe erhält.“

„Was sind diese prismatische Fäden? Wie bilden sie sich? Warum finden sie sich in einigen und nicht in andern Pflanzen? Endlich welches ist ihre Bestimmung? Dies sind Fragen, worüber ich keine Aufklärung zu geben weiss.“

Man sieht hieraus, dass A. Jurine die nadelförmigen Krystalle, die theils isolirt und stärker, theils in Bündel vereint, in dem Zellgewebe von neun Pflanzen beobachtet hat, wovon acht zu den Monocotyledonen und eine, *Phytolacca decandra*, zu den Dicotyledonen gehören.

Auch ist zu bemerken, dass der Verfasser, da er sich der Benennung Organe bediente, nicht vermuthete, dass

Digitized by Google

diese Körper wahre Krystalle seyn, welche in den Gewebemassen gewisser Pflanzen sich überall bilden können, wo das Wasser eindringt und überall, wo in den Geweben leere Räume sind, wie in den wirklichen Intercellulargängen zwischen fünf sphärischen Zellen.

Es ist ferner anzunehmen, dass A. Jurine bei der Beschreibung und Abbildung eines Bündels von Krystallen im Innern einer Zelle des Zellgewebes sich geirrt habe, obgleich mir die Sache nicht unmöglich scheint; jedoch muss ich anführen, dass diese, seither bei einer sehr grossen Anzahl von Monocotyledonen und Dicotyledonen stets von derselben Form und Natur beobachteten, Krystalle, immer zwischen Intercellulargängen des Zellgewebes sich fanden.

Die Herren Spengel, Rudolphi *) und Link **) haben ebenfalls prismatische Nadeln in dem Zellgewebe von *Piper magnoliaefolium, Tradescantia virginica, Musa sapientum, Calla aethiopica* gesehen, und wenigstens die beiden letzteren haben dieselben für wahre Krystallisationen gehalten.

Kieser redet in seinem grossen Werke über die Organisation der Pflanzen von diesen Krystallen und theilt eine Abbildung derselben von einem Stück Zellgewebe von *Aloe verrucosa* auf seiner Tafel IV. Fig. 20, bb. mit ***).

Die Existenz dieser Krystalle war mir völlig unbekannt. Als ich 1825 mit der mikroksopischen Untersuchung mehrerer Zellgewebe mich beschäftigte, beobachtete ich sie zum erstenmal, zuerst in den Blättern von *Pancratium maritimum* und vorzüglich in denen von *Agave americana*, worin sie sehr stark

*) Anatomie der Pflanzen. Berlin 1807, p. 118, Note 99.

**) Nachträge zu den Grundzügen der Anatomie und Physiologie der Pflanzen, p. 30.

***) Ueber die Organisation der Pflanzen p. 49. 1812.

Digitized by Google

und isolirt sind, darauf in *Mesembryanthemum barbatum* und anderen Arten dieser Gattung, in welcher sie kleiner, sehr zahlreich und nach der Länge in Bündeln vereinigt sind, die aus mehreren Hundert nadelförmigen Krystallen zusammengesetzt sich zeigen.

Kurz darauf, als ich über die schöne rothe Farbe der Epidermis der Stengel von *Phytolacca decandra* mir Aufklärung zu verschaffen suchte, wurde ich sehr überrascht, durch die Beobachtung, dass der Tropfen Wasser, worin ich auf dem Objektenträger meines Mikroskops ein kleines Stück von dieser Epidermis gebracht hatte, durch Tausende kleiner nadelförmiger Krystalle milchweiss geworden war. Diese Krystalle, welche zwischen der Epidermis und dem Zellgewebe liegen, sind in dieser Pflanze so häufig, dass die Lage des Zellgewebes, welche sie bedecken, dem unbewaffneten Auge silberfarben erscheint.

In dieser Epoche benachrichtigte mich Herr Guillemin, dem ich mehrere Zeichnungen dieser Krystalle mittheilte *), dass Decandolle der Beschreibung ähnlicher Körper das ganze dreizehnte Kapitel in seiner vegetabilischen Organographie **) gewidmet und diese Körper sehr passend Rhaphiden genannt habe, welche Benennung man beibehalten müsse, obgleich der Verfasser für ihre organische Natur geneigt gewesen sey und sie mit auf der Oberfläche der Blasen des Zellgewebes entstehenden Haaren verglichen habe.

Die Zellgewebe, in welchen die Herren Decandolle,

---

*) Sie sind in *Ornithogalum thyrsoides* sehr häufig. Ich habe Zeichnungen dieser Krystalle in meiner Abhandlung unter dem Titel: Mikroskopische Organographie der Vegetabilien, mitgetheilt. *Mem. du Mus. d'Hist. nat. neuvième année t. XVIII. p.* 161.

**) *Tome I. pag.* 136.

Digitized by Google

Vater und Sohn, Rhaphiden entdeckt hatten, waren von *Tritoma uvaria*, *Littoea geminiflora*, *Crinum latifolium*, *Mirabilis Jalapa*, *Impatiens balsamina* genommen.

Hierauf fand Raspail in dem Zellgewebe eines Wurzelstocks von *Pandanus utilis* eine grosse Menge kleiner Rhaphiden, welche er in mehreren seiner Abhandlungen, genauer als irgend einer seiner Vorgänger, beschrieb und abbildete, und sie für Krystalle von oxalsaurem Kalk erkannte.

Mehrere andere Vegetabilien, wie die Zwiebeln der Orchideen, die Blätter von *Ornithogalum* *) und *Hyacinthus*, zeigten ihm völlig Aehnliches. In dem Wurzelstock von *Iris florentina* fand derselbe Gelehrte stärkere Krystalle, mehr einzeln und von verschiedener Form.

Bis hierher waren alle diese Krystalle, den von A. Jurine beobachteten Fall ausgenommen, in den Zwischenräumen der Zellen des Zellgewebes und niemals im Innern der Zellen gefunden; alle waren nur einzeln neben einander beobachtet oder konnten doch leicht und ohne die geringste Mühe von dem dadurch gebildeten Bündel getrennt werden; sie hatten sämmtlich eine sehr geringe Dimension.

Jetzt aber habe ich andere erkannt, welche im Innern der Bläschen in Form starker sphäroidischer Zusammenhäufungen sich bilden und deren Zahl so beträchtlich ist, dass sie wenigstens den achtzigsten Theil der Zellgeweb-Masse einnehmen.

Eins der beiden Exemplare von *Cereus peruvianus* im

---

*) Sie sind sehr häufig in *Ornithogalum thyrsoides*. Ich habe sie auf Tab. X. fig. 4, o. meiner Abhandlung über den gemeinschaftlichen Ursprung aller zur Fortpflanzung dienenden vegetabilischen Körper u. s. w. abgebildet. *Mem. du Mus. d'Hist nat. neuvième année* 1828. *t.* XVI. *p.* 157—187.

Digitized by Google

königlichen Garten, welches 123 Jahr *) alt war, wurde trocken. Dieser *Cereus*, welcher im Jahre 1700 von Herrn Hotton, Prof. der Botanik zu Leyden, an Herrn Fagon geschickt war, als ein Steckling von 4 Zoll Höhe und 2 Zoll Durchmesser, hatte eine Höhe von 40 Fuss erreicht und der untere Theil seines Stammes hatte 6 Zoll 4 Linien Durchmesser. Während seiner Lebensdauer entwickelte er aus seinen Knotenringen eine grosse Menge Seitenäste, wovon ein grosser Theil zu seiner Vermehrung und zur Befriedigung der Liebhaber dieses gigantischen Gewächses diente. Er trieb auch viele schöne Blumen, die aber alle hinsichtlich der Fruchtentwicklung steril blieben.

Der Obergärtner der Gewächshäuser, welche die fleischigen Gewächse enthalten, Herr Pelloy, wurde durch die Professoren Desfontaines und Mirbel ersucht, von diesem *Cereus* Abschnitte zu nehmen, um diese als Gegenstand des Studiums zu erhalten und ich habe von diesem seltenen Umstande profitirt, um vergleichende Versuche mit den Zellgeweben der verschiedenen *Cacteen* anzustellen.

Der Stamm des *Cereus peruvianus* hat, wie ich so eben bemerkt habe, am untern Theile 6 Zoll 4 Linien Durchmesser. Die Rinde, welche bei den Gewächsen dieser Gattung sehr lange grünt, reisst auf und wird bräunlich; sie besteht, wie alle Rinden, aus einem häufigen reichlichen Zellgewebe und aus einigen Fasern, welche zwischen den Bläschen dieses Zellgewebes sich bilden. Ihre wolligten und zugespitzten Knospen entstehen nur aus der Rinde, deren Dicke, an der Stelle der Triebe, 13 bis 15 Linien beträgt.

Das sehr leichte, weisse oder röthliche, geaderte oder marmorirte Holz bildet eine cylindrische Röhre von nur 12 bis

*) Ich nehme an, dass dieser *Cereus* in dem Augenblick, wie er in dieses Etablissement kam, zwei Jahr alt war.

Digitized by Google

15 Linien Dicke. Diese Röhre zeigt auf dem Querschnitte eine grosse Menge Markstrahlen, welche sich in dem Maasse vervielfältigen, als sie sich gegen die Peripherie ausdehnen. Man bemerkt auf diesem Schnitt keine der ringförmigen Progressionen, welche bei den dicotyledonischen Gewächsen oft zur Erkennung der Lebensjahre dienen können.

Das bei der jungen Pflanze grüne Mark wird röthlich, sehr leicht und sehr zerbrechlich; sein Durchmesser beträgt gewöhnlich zwei Zoll, und hat mir bei Vergleichung mit dem eines zweijährigen Astes den Beweis geliefert, was Dupetit-Thouars schon früher beobachtet hat, dass das Mark, einmal gebildet, so lange die Pflanze lebt, nicht die geringste Zusammenziehung erleiden kann.

Der junge *Cereus peruv.* hatte, wie oben angeführt ist, als er nach Paris gebracht wurde, 1700, nur zwei Zoll Durchmesser. Zu dieser Zeit bestand er nur aus Zellgewebe, welches einfach mit einer Epidermis bedeckt war und diese Zellgewebemasse war schon das künftige Mark oder dasselbe Mark, welches ich jetzt, 130 Jahr später, in dem alten Stamm beobachtet habe, wo man denselben Durchmesser von zwei Zollen wiederfindet.

Wahrscheinlich entstanden erst im Jahre 1701 oder 1702 die ersten Holzfasern und bildeten dieses erste fasrige und röhrichte Netz, welches man völlig unangegriffen in dem alten Holze wieder findet und welches die ganze Lebensdauer des Vegetabils hindurch die Peripherie oder den unveränderlichen Durchmesser dieses centralen Theils des Zellgewebes, dem man den Namen Mark gegeben hat, begrenzte.

Die Fasern, welche sich später entwickeln, und nach und nach den Holzkörper bilden, indem sie progressiv vom Centrum gegen die Peripherie fortschreiten, immer aber in demselben Zellgewebe des Marks, welches keine andere Gränzen als die

der Epidermis *) hat, zeigen bestimmt, dass der erste holzige Ueberzug niemals durch Fasern, welche sich davon entfernen und in entgegengesetzter Richtung fortschreiten, auf sich selbst zurückgestossen werden kann.

Bei Beobachtung des Zellgewebes der Rinde wie des Marks aus dem alten Stamme des *C. p.*, mit blossen Augen, habe ich gefunden, dass dasselbe mit weissen, glänzenden und sehr feinen sandartigen Körnern angefüllt war. Die einfache Loupe reichte hin, um beobachten zu können, dass jedes dieser unzähligen Körner eine beträchtliche Anhäufung von Krystallen war, deren Formen ich noch nicht genau beobachten konnte. Ich nahm zum Mikroskop meine Zuflucht und entdeckte folgendes.

Mikroskopische Untersuchung der Krystalle.

Diese beiden Arten von Zellgeweben, in welchen die Krystalle wenigstens den achtzigsten Theil ausmachen, zeigen unter einem Mikroskop, welches 300 mal vergrössert, nichts als häutige Trümmerstückchen von alten Bläschen und einige formlose Körner von Stärkmehl oder Globulin. Dieses ganze Gewebe war von einer unzähligen Menge Krystallen eingenommen, die sowohl durch die Art der Zusammenhäufung, durch den Ort, wo sie sich bildeten, als auch durch den orga-

*) Dasjenige, welches man Marktstrahlen nennt, ist nichts anders als das allgemeine Zellgewebe der Pflanze, welches die Fasern, in ihrer Entwicklung, nicht völlig eingenommen haben. In vielen Fällen verlängern sich diese Blättchen, ohne Unterbrechung, bis in die Dicke der Rinde, und endigen erst in der Epidermis. Ein weicher Teig, in welchen man eine grosse Zahl von Fäden dicht neben einander stellt, geben eine gute Vorstellung von dem Holze. Der Teig stellt das Zellgewebe dar und die durchziehenden Fäden die Holzfasern.

Digitized by Google

nischen Punkt, welcher den ersten Krystallisationen zur Stütze dient, merkwürdig sind.

Diese weissen, durchsichtigen Krystalle sind rechtwinklichte Prismen mit vierseitiger Zuspitzung; die Basis ist ein Quadrat oder ein Oblongum. Ihre Breite ist sehr verschieden. Man findet sie isolirt, oder zu drei bis vier gruppirt, am gewöhnlichsten aber bilden sie strahlige oder sphäroidische Zusammenhäufungen von kleinen und grossen Krystallen mit beiden der eben erwähnten Basen.

Selten finden sich diese Krystalle ganz, am häufigsten sind sie abgebrochen und ohne ihre vielseitigen und pyramidenförmigen Spitzen. Die häufigen Risse, nach zwei Richtungen, welche man auf ihrer Oberfläche bemerkt, und die Art dieses Spaltens, zeigen eine grosse Zerbrechlichkeit an. Mehrere, auf welchen man Quer- und schiefe Linien bemerkt, und andere, deren Enden schief abgestutzt sind, machen es wahrscheinlich, dass die Spaltung in dieser Richtung statt findet.

Die Grösse der Agglomerate, mit dem Mikrometer gemessen, betrug den sechsten Theil eines Millimeters.

Nachdem wir, Le Baillif und ich, bemerkt hatten, dass auf einigen dieser Krystalle sich körnige olivengrüne Kügelchen fanden, so wurde der Wunsch rege, diese Krystalle in dem lebenden Zellgewebe des *Cereus peruv.* zu untersuchen, um uns zu versichern, ob sie sich zwischen den Bläschen oder im Innern dieser Organe bildeten und wie die eben erwähnten Kügelchen entstehen könnten.

Das von einem zweijährigen Ast genommene Markzellgewebe ist, mit blossen Augen beobachtet, matt grün; es ergiesst einen sehr häufigen, schleimigen und klebrigen Saft.

In sehr dünnen Lagen, unter dem Mikroskop beobachtet, ist dieses Gewebe, wie alle vegetabilischen Gewebe, aus ab-

Digitized by Google

gesonderten *), verschieden grossen, weissen, weichen, durchsichtigen, mehr oder weniger sphärischen und wie zufällig untereinander geworfenen Bläschen gebildet. In diesen Bläschen, die mit Wasser und Luft angefüllt waren, befand sich eine Anzahl kleiner Körner von grünem Globulin. Aber, was sehr merkwürdig war, man sah in mehreren dieser Bläschen eins der Globulinkörner mehr begünstigt als die übrigen, es war grösser und im Innern desselben entwickelte sich eine neue Generation von Kugeln, die meist in eine kleine sphärische Masse oder oft in Form einer kleinen Krone zusammengehäuft waren **).

---

*) Alle vegetabilischen Zellgewebe sind aus einer beträchtlichen Zusammenhäufung völlig von einander abgesonderter Bläschen gebildet, von denen jedes ein besonderes vitales Vegetations- und Fortpflanzungs-Centrum besitzt. Alle repräsentiren eben so viele Individuen, die man genau mit einer Population von Kugelthieren (*Volvoces*) vergleichen könnte, wenn sie, statt wie diese, Fähigkeit der Ortsbewegung zu besitzen, nicht bestimmt wären, einen Theil der zusammengesetzten Individualität des Vegetabils auszumachen.

Diese beiden Arten von Individuen sind gleichsam nur blasenähnliche Ovarien, bestimmt sich zu reproduciren.

Diese Blasen-Individuen des vegetabilischen Zellgewebes erzeugen nach ihrem völligen Auswachsen durch Ausdehnung ihrer inneren Wände neue Bläschen (Globulin oder Stärkmehl), die dazu bestimmt sind, entweder das Mutterbläschen zu ersetzen, indem sie dasselbe vervielfältigen und die Zellgewebemassen nach allen Richtungen ausdehnen, oder, unter gewissen günstigen Umständen, sich in Körper zur Fortpflanzung der Art zu entwickeln.

**) Diese Anordnung in kleinen sphäroidischen Haufen oder in kleinen Kronen des in den Blasen enthaltenen Globulins, welche das Markzellgewebe von *Cereus peruvianus* und einigen andern Arten dieser Familie bilden, ist in den Zellgeweben

Digitized by Google

In den Mutterbläschen bemerkten wir, Le Baillif und ich, 1) dass die Krystalle sich im Innern der Bläschen bilde-

---

selten. Eine ähnliche Anordnung des Globulins bemerkt man in den dicht aneinander gelagerten Zellen, und woraus einige confervenartige Gewächse gebildet werden, wie z. B. *Diatoma obliquatum* und *auritum*, und *Fragilaria latruncularia* und *unipunctata*, *Lyngb.*, *tab.* 62., *fig.* C. D. F. G.

In einer besondern Abhandlung werde ich einige Beobachtungen mittheilen, welche entschieden die genaue Analogie beweisen werden, die existirt 1) zwischen der einfachen Blase oder den entwickelten Bläschen der confervenartigen Vegetabilien und den in Masse zusammengehäuften Bläschen der Zellgewebe höher entwickelter Pflanzen; 2) zwischen dem weissen oder verschieden gefärbten Globulin dieser beiden Ordnungen von Vegetabilien, indem sie, in beiden Fällen, wahre Samen oder die Art fortpflanzende Körper sind, die mit einem individuellen Leben begabt sind, eben so gut als der Embryo eines Samenkorns oder als der thierische Fötus.

Man wird es alsdann ganz natürlich finden, dieses Globulinkörnchen, welches man für eine einfache Concretion der Substanz gehalten hat, vegetiren, absorbiren, assimiliren, wachsen, und selbst, oft unter der Bläschenform, eine oder zwei sichtbare Generationen produciren, und wie die eine in die andere gleichsam eingeschachtelt, zu sehen.

Man wird zugleich begreifen, wie die opaken Samen und Eier der Conjugaten, nach Vaucher, nicht das Produkt einer Anhäufung von Globulin-Körner, die anfangs in von einander getrennten langgezogenen Bläschen die Fäden bilden, sondern vielmehr das Resultat eines einzigen dieser Körnchen ist, welches mehr begünstigt als die übrigen vegetirte, und aus dessen inneren Wänden durch Ausdehnung die grosse Zahl von Körnern entstanden ist, welche die Durchsichtigkeit der Mutterbläschen zu sehen erlaubt, und welche bekanntlich eine neue Generation bilden.

Alle anderen Globulinkörner, welche das einzige begün-

Digitized by Google

len; 2) dass die Anhäufungen von grünem Globulin, als fremde Körper, den ersten Krystallisationen als Stützpunkte dienten; dass hier diese Körnerhaufen die Stelle der Fäden vertreten, welche die Zuckerraffinirer in ihren Bassins anbringen, um den Zuckerkrystallen eine künstliche Basis zu geben *); 3) dass diese kleinen sphärischen Anhäufungen von grünem Globulin, wie ein Kern, die sphärische, strahlige oder divergirende Form der Krystalle bedingten, und dass diese endlich noch dieselben Globulinhaufen waren, die man nach mehr als hundert Jahren auf einigen der alten Krystallen wieder fand.

Diese prismatischen, rechtwinklichten und zusammengehäuften Krystalle von *Cereus peruvianus* unterscheiden sich von allen denen, die bis jetzt in den vegetabilischen Zellgeweben beobachtet sind: 1) durch ihre Grösse; 2) durch die Art ihrer Anhäufung; 3) den Ort **), wo sie sich bilden und

---

stigte Körnchen begleiten, hören auf zu leben, lösen sich schnell auf, verschwinden dem Auge und dienen dem zur Reproduction der Art bestimmten durch Absorbtion zur Nahrung.

*) Alle Krystallisationen scheinen im Allgemeinen eines Stützpunkts oder einer durch einen fremden Körper gebildeten Basis zu bedürfen, und über welche sie sich, nach Art der Vegetationen, strahlend erheben. Dieses findet bei den krystallinischen Nadeln des Eises statt, welche. so wie das Wasser gefriert, immer auf der Oberfläche eines eingetauchten Körpers entstehen, wie dies Fargeaud sehr gut beobachtet hat. Dieser ersten Bedingung muss man Ruhe des Mediums und einen zum Gefrieren des Wassers gehörigen Kältegrad hinzufügen. Wahrscheinlich wird in einer ruhigen Wassermasse von drei Fuss Dicke, worin man zwei Steine, einen auf den Boden und den anderen einen Fuss tief gelegt hat, letzter zuerst mit Eisnadeln bedeckt werden.

**) Das Innere der Bläschen, statt der Intercellulargänge, in

Digitized by Google

durch ihre sehr grosse Menge in dem alten Zellgewebe von *Cereus peruvianus*, welches in diesem Augenblicke den Chemikern Gelegenheit geben wird, über diese neuen Krystalle ausführliche Versuche anzustellen.

Die von Chevreuil, einem der von der Akademie mit der Prüfung unserer Arbeit beauftragten Commissäre, von Le Baillif und Delafosse mit diesen Krystallen angestellten Versuche, haben erwiesen, dass sie aus oxalsaurem Kalk bestehen.

Die prismatischen und pyramidalen Krystalle, welche sich in dem Zellgewebe der Wurzeln von *Rheum palmatum* bilden, sind ebenfalls zusammengehäuft und von derselben Natur, wie die obigen; sie sind aber viel kleiner und seltener; man muss sie unter dem Mikroskop suchen, und sehr oft findet man keine. Mit Hülfe der Zähne entdeckt man diese Krystalle durch das Knirschen, welches man beim Kauen dieser Wurzeln fühlt, leichter als mit den Augen. Dieses ist ein sicheres Mittel, die moskowitische oder chinesische Rhabarber zu erkennen, indem die in Frankreich cultivirten Arten wenige oder gar keine Krystallen erzeugen.

Ich habe ähnliche Krystall-Agglomerate in den Bläschen des Zellgewebes von *Epiphyllum phyllantoides* und *Rhipsalis*

---

welchen sich gewöhnlich die krystallinischen Rhaphiden bilden. Durch Beobachtung dieser Krystalle im lebenden Zellgewebe erhält man den Beweis, dass in jedem Bläschen sich ein sphäroidisches Agglomerat bildet, und dass diese strahlige Form von dem Sphäroide des grünen Globulins herrührt, welches im Innern der Bläschen sich befindet, und um welches sich die Krystalle, wie um einen Kern, nach und nach ansetzen. Diese Beobachtung allein würde hinreichen, zu beweisen, dass die Agglomerate im innern Centrum der Bläschen enthalten sind, wenn man unter dem Mikroskop nicht immer den Umkreis dieser jedes Agglomerat umgeben sähe.

grandiflorus oder *R. funalis* gefunden. Diese Krystalle sind in der letzteren Pflanze so häufig, dass man beim Blosslegen des Zellgewebes sie mit unbewaffneten Augen darin sieht, als ob dieses Gewebe mit einem sehr feinen Salze überpudert wäre.

Diese Agglomerate, welche das Ansehn einer kleinen Maulbeere haben, etwas voluminöser sind als die in *Cereus peruvianus* und wovon ich bei einer andern Arbeit eine Abbildung mitgetheilt habe *), sind aus einer grossen Anzahl strahliger, sphäroidisch zusammengestellter Krystalle, von derselben Farbe und Durchsichtigkeit als die von *Cereus peruvianus*, zusammengesetzt, sie sind nur kürzer, mit längeren Pyramiden und nicht so oft abgebrochen.

Diese Krystalle zeigen bei Beobachtung unter dem Mikroskop eine Täuschung, welche beim ersten Anblick vermuthen lassen könnte, dass sie sechseckige Prismen seyn. Die Illusion rührt daher, dass die beiden Seitenflächen, diejenige, die sich dem Auge natürlich zeigt und die, welche man nur bemerkt, weil der Gegenstand durchsichtig ist, fast gleichförmig braun oder gefärbt erscheinen, so dass, wenn man diese beiden Seiten als gleiche betrachtet, die erhellte hinzufügt und endlich drei ähnliche hinter denselben liegende annimmt, daraus dem Ansehn nach ein sechsseitiges Prisma hervorgeht.

Die Rhaphiden, welche ebenfalls vierseitige Prismen sind, zeigen sich auf dem Objectenträger des Mikroskops auf dieselbe Weise, nämlich durch zwei starke schwarze Linien, welche zwei Flächen repräsentiren, wovon nur die eine der Seite des Beobachters zugekehrt ist und die andere hintere nur durch die starke Durchsichtigkeit des Krystalls beobachtet wird.

---

*) *Observations sur la familie des Cactées; Annales de l'Instit. royal. horticol. de Fromout. II. Avril* 1830.

Bemerkungen über den Cytisus der Alten;

von

Fée.

(Mitgetheilt vom Professor Dr. Dierbach).

Der Cytisus, von welchem uns die Alten mancherlei Nachrichten überliefert haben, ist eine immerhin schwer zu bestimmende Pflanze. Es handelt sich um eine strauchartige Leguminose mit schmalen dreizähligen Blättern, die in Griechenland einheimisch ist, wo sie in Menge wuchs, und die man in Italien sorgfältig cultivirte, um sie als Viehfutter zu benutzen. Theophrast (*Hist. plant. I.* 9. *IV.* 5. *De Carvis* 6.) schreibt ihr ein schwärzliches Holz zu. Plinius (*Hist. nat. XVI.* 76) sagt, dass es dem Ebenholz nahe komme, und Dioscorides (IV. 113) versichert, dass die Stengel mit einem weissen Filze überzogen seyn. Aus allen dem, was man in den Werken der Alten über den Cytisus liest, kann man, wie es uns scheint, mit Bestimmtheit schliessen, dass ein und derselbe Name zweien ganz verschiedenen Pflanzen gegeben wurde: einer holzigen, deren Werth hauptsächlich eben in ihrem Holze lag, und einer kraut- oder staudenartigen, deren Blätter und jungen Triebe den Thieren zur Nahrung dienten, und die man deshalb regelmässig cultivirte und eben so abschnitt.

Welches sind nun die Leguminosen, auf die man diese beiden Cytisus beziehen muss? Ist es der Bohnenbaum (*Cytisus Laburnum L.*), ist es *Cytisus sessilifolius* oder endlich der baumartige Schneckenklee (*Cytisus Maranthae Lob.*)?

Wir wollen kurz durchgehen, was von diesen Meinungen zu halten ist.

Der Bohnenbaum scheint am besten zu passen und ver-

Digitized by Google

einigt selbst die meisten der verlangten Bedingungen. Sein Holz ist schwärzlich, weshalb man ihn auch falsches Ebenholz nannte. Die Ziegen lieben ihn sehr und fressen gleich gern die Blätter, Hülsen und jungen Triebe, auch die Kühe, Pferde und Esel lieben dieselben, man kann also recht gut die Verse des ersten der römischen Dichter darauf beziehen:

Non me pascente, capellae
Florentem Cytisum . . . . . . carpetis
Ecl. I. 70.

Florentem Cytisum sequitur lasciva capella.
Ecl. II. 64.

Man übersehe nicht, dass Virgil hier wiederholt das Wort *florens* gebraucht, und wirklich ist nichts liebreicher, als wenn im Frühjahr der Bohnenbaum mit seinen langen goldgelbeu Blumentrieben geziert ist. Man weiss, dass dieser Baum häufig auf den südlichen Abhängen der Alpen und subalpinen Gebirgen wächst, wie man ihn denn auch bei Genf auf dem Mont Salève findet. Herr Dr. Tenore versichert, dass er im Königreiche Neapel sehr gemein an Zäunen und auf den Hügeln vorkommt, wo zahlreiche Heerden von Ziegen weiden. Die Widersprüche, die man dieser Meinung entgegen setzen könnte, sind nicht alle gleich wichtig. Man hat zuvörderst gesagt, dass die kräuterfressenden Thiere den Bohnenbaum nicht liebten, wir sind aber ganz bestimmt von dem Gegentheile überzeugt. Mit mehr Recht setzte man hinzu, dass die Bienen die Blumen dieser Leguminose nicht aussaugten, weshalb auch Virgil, dessen Gedichte eben so schön als naturgemäss sind, nicht in dem 30ten Vers der 10ten Ecloge ausdrücklich hätte versichern können, dass sie darnach sehr begierig seyn.

Nec cytiso saturantur apes, nec fronde capellae. Dieser Widerspruch, der sich auf eine richtige Beobachtung stützt, lässt allerdings Zweifel zu, dass der als Futter dienende

Cytisus unser Bohnenbaum sey, und man wird die Vermuthung um so lieber aussprechen, wenn man weiss, dass diese Pflanze, von der griechische und römische Schriftsteller in gleichen Ausdrücken sprechen, in Griechenland sich nicht vorfindet, man muss also sich um eine andere dort einheimische Leguminose umsehen.

Zuerst ist *Cytisus sessilifolius* zu betrachten, aber dieser Strauch ist glatt, seine Blätter sind nicht zahlreich und stehen auf Zweigen, die sehr frühzeitig holzig werden, sein Holz ist weisslich und wird nicht benutzt, auch scheint es nicht, dass dieser Cytisus von kräuterfressenden Thieren sehr gesucht werde. Dies sind also zureichende Gründe gegen diesen Strauch, auch wird man sogleich sehen, dass weit mehr für den *Cytisus Maranthae* spricht, den die Botaniker unter dem Namen der Baum-Luzerne kennen.

Honorius Bellus, Arzt aus Candien, ist von allen Commentatoren der erste, welcher diese Baum-Luzerne für den Cytisus der Alten hielt; Martyn und Amoreux folgten ihm in dieser Annahme, da aber dieser letzte Commentator den *Cytisus Maranthae* mit dem Namen *Medicago arborea* belegte, so glaubten einige mit Unrecht, dass beide Pflanzen verschieden und die Ansicht des Amoreux eine neue sey. Auch wir stimmen der Meinung des Honorius Bellus bei, jedoch mit dem Unterschiede, dass wir in der Baum-Luzerne blos den zum Futter dienenden Cytisus der Alten sehen, nicht aber den Cytisus mit schwarzem Holze des Theophrast und Plinius. Die Baum-Luzerne hat dreizählige, schmale behaarte Blätter, nach welchen die kräuterfressenden Thiere sehr begierig sind und davon eine angenehme Milch bekommen, die Bienen besuchen gern ihre Blumen. Die Pflanze ist nicht selten in Italien und häufig in Griechenland, es hindert also nichts, anzunehmen, es sey *Cytisus apibus et capellis gratus* verschieden von dem Bohnenbaum, den

Digitized by Google

wir für den *Cytisus ligno nigricante* halten. Wollte man darauf bestehen, dass die Alten unter Cytisus nur eine Pflanze verstanden hätten, so müsste man nothwendig auf *Cytisus Laburnum* zurückkommen, welche von allen angegebenen Arten am meisten für sich hat, aber unserer Meinung nach keineswegs alle Widersprüche beseitigt.

Wenn der Unterschied, den wir machen, und vermöge welchem die Alten unter dem Namen Cytisus zweierlei Pflanzen verstanden, verworfen werden sollte, so bliebe wenig Hoffnung, dass die hier in Rede stehende botanische Frage je entschieden würde, denn auf der einen Seite ist es eben nicht wahrscheinlich, dass der zum Futter dienende Cytisus der Bohnenbaum sey, der in Griechenland selten, überdem glatt ist und breite Blätter hat, und auf der andern Seite kann *Medicago arborea* auf keinerlei Weise der Cytisus mit schwarzem Holze seyn, weil Splint und Holzlagen dieses Strauches gelblich sind. Diese verschiedenen Betrachtungen bestimmen uns, die Synonymie auf nachstehende Weise anzuordnen.

1) *Cytisus apibus et capellis gratus.*

Κυτισος *Theoc. Idyll. V.* 128. *Diosc. IV.* 113.

Κυτισος *Hisych. Lexic. Cytisus Virg. Ecl. I.* 79. *II.* 64. *X.* 30. *Georg. II.* 481. *Colum. de re rustica V.* 12. *VII.* 6. *et Plin. Hist. nat. XIII.* 24.

Medicago arborea L. Sp. Cytisus Maranthae Lob. II. 46.

2) *Cytisus ligno nigricante.*

Κυτισος *Theoph. Hist. plant. I.* 9. *IV.* 5. *Ejusd. de causis* 6.

Cytisus ligno colore nigro ad ebenum accedens. Plin. Hist. nat. XVI. 76.

Cytisus Laburnum L. Sp.

(*Bibliotheque universelle. Mars* 1830. *p.* 316 — 320).

Die Corallen rücksichtlich ihrer Bildung und chemischen Bestandtheile;

von

Dr. Witting in Höxter.

I. *Vorkommen und Erzeugung der Corallenmasse.*

§. 1.

Bekanntlich waren früher die Corallen, sowohl die weissen als rothen, mehr officinel als jetzt, indem sie im fein zertheilten Zustande als Säure absorbirendes Mittel benutzt wurden. Diese merkwürdigen Gebilde verdanken ihren Ursprung einer Klasse von Thieren, die zu den Pflanzenthieren gehören, und die sich jene so vielfach verästelten Absonderungen als Wohnsitze in der Tiefe des Meeres auserkohren. Unzählige Poren bedecken dieselben. Sie sind erforderlich, den in ihnen lebenden Thierchen Nahrung zuzuführen, und zwar nach Art der Polypen durch das Hervorragen einzelner Arme, durch welche jene in das Innere des Coralls hineingeführt wird, und so selbst zur Fortpflanzung der Masse dient. Die in unermesslicher Menge im Ocean verbreiteten Weichthierchen (Mollusken) dienen vorzugsweise zur Ernährung der Bewohner jener Corallenmasse.

§. 2.

Ehe wir die chemischen Charaktere dieser Massen selbst auseinander setzen, wollen wir uns zuvörderst nach den Fundorten derselben hinwenden und der Art und Weise, unter welcher sie sich ablagern, gedenken. Ein jeder Seefahrer, von Cook an, dem wir hauptsächlich, bei seiner Reise im indischen Ocean, die nähern Beschreibungen jener interessanten Gebilde verdanken, stimmt darin überein, dass sie als Wunderwerke der göttlichen Schöpfung anzusehen sind, und zu-

Digitized by Google

gleich den Beweis abgeben, wie durch die vereinte Arbeit jener, nach ihrer Natur noch räthselhaften, Thierchen so Riesenmässiges erschaffen werden konnte, dass selbst Continente und Inseln denselben ihren Ursprung verdanken.

§. 3.

Nicht überall in denen unsere Erde umfluthenden und diese selbst durchströmenden Gewässern finden wir die gedachten Corallenbildungen (Corallenriffs), sondern sie sind auf einzelne Theile des Weltmeeres begränzt, hier aber in ungemein grosser Ausdehnung vorhanden. Die beiden grössten Corallenmeere liegen an der Ostseite von Australien und an derjenigen von Amerika, namentlich bei den Antillen, von S. O. nach S. W. sich hinziehend. Hauptsächlich ist an beiden Orten der weisse Corall, *Madrepora oculata*, einheimisch, während der rothe Corall, *Isis nobilis*, den combinirten europäischen und afrikanischen Gewässern, dem mittelländischen Meere, eigenthümlich ist.

§. 4.

Die Corallenmassen in der Südsee sind von einem sehr grossen Umfange. Sie erstrecken sich von 9 bis 25° S. B. und besitzen eine Länge von beinahe 250 deutschen Meilen, weshalb man dieser Gegend auch den Namen „der grossen Barriere" ertheilte. Die neuern Weltumsegler und Naturforscher sind nicht abgeneigt, zu glauben, dass Australien selbst durch Ablagerung solcher Corallenmassen gebildet wurde, besonders da sich sowohl an seinen Küsten wie auch im Innern des Landes hervorragende Corallenklippen zeigen. Die hier überall im Ocean verbreiteten Corallenklippen zeigen sich selten isolirt, sondern meistens vergesellschaftet, und zwar der Art, dass sie sich unter einander zu wahren Eilanden, grössern Inseln und selbst Contineten ausbilden. Sie stehen unter sich

Digitized by Google

in einer submarinen Verbindung und werden hierdurch hauptsächlich den Seefahrern gefährlich, die mit der grössten Vorsicht jene Gewässer durchsegeln müssen, und leicht Gefahr laufen, durch solche Klippen unter dem Niveau des Meeres zu scheitern. Man nimmt für beträchtliche Strecken solche submarine Communication an, namentlich zwischen der asiatischen Küste (der Halbinsel Malacca) und Australien, welche Corallenkette jedoch durch die vulkanische Inselgruppe, die sich der Westküste Amerikas (den westlichen Cordilleren) nähert, unterbrochen wird.

§. 5.

Cook hat uns, wie bereits oben bemerkt worden, von den Corallenmassen dieser Zone zuerst die gründlichsten Nachrichten mitgetheilt, späterhin erhielten wir vollständige Beschreibungen derselben von Kotzebue und Chamisso. Die Bildung dieser Massen ist nicht blos periodisch, sondern jeder Zeit fortdauernd angehörig. Sie hängt von der Willkühr und vom Instinkte der Zoophyten selbst ab, welche jene kalkigen Gebäude in ästiger fächerförmiger Pflanzenform, submarinen Wäldern gleichend, kunstvoll und bewunderungswürdig aufbauen. Die Kuppen ragen hin und wieder hervor, und werden überall von den schönsten Farben der sich daran ablagernden organischen und anderer Niederschläge begleitet, welche jene Massen selbst bis in die Tiefe des Meeres hindurch führen. Namentlich erscheinen sie weiss und roth, dann auch violett gefärbt und gewinnen so das Ansehen von Blumenbeeten. Durch das Absterben der Corallen verlieren sie einen Theil der schönen Farbe, wie man dieses deutlich an den einzelnen dem Wasser entnommenen Exemplaren wahrnimmt. Die durchgängig gefärbte Corallenmasse selbst verliert auf diese Weise die Lebhaftigkeit des Colorits. Im Meeresgrunde wach-

Digitized by Google

sen sie durch das Absterben der alten, und durch das Ansetzen der neuen Masse immer mehr empor, ja sie erreichen selbst eine Höhe von mehr denn 1000 Fuss über das Nieveau des Meeres sich erstreckend.

§. 6.

Höchst merkwürdig ist der Umstand, wie sich nach und nach auf solchen Corallen-Eilanden, aus dem Meere hervorragend, flache Seen bilden. Diese Seen sind Folge der kreisförmigen Aneinanderlagerung der einzelnen Inseln und ihrer nachherigen submarinen Verbindung. Während nämlich zuerst die Corallenriffs in der Peripherie eines Kreises sich ansammeln, verbleibt im Innern ein Raum mit Seewasser angefüllt, der sich nach und nach mehr verengt und zu kleinern Seen umgestaltet, ebenfalls von Dämmen begränzt und eingeschlossen. Alles dieses ist Folge der weitern Ausdehnung jener Zoophyten, die so, vielleicht nach längerer Dauer, Veranlassung zur Verbreitung einer höher organisirten Sphäre abgeben, und namentlich in der Südsee viele tausende solcher Inseln hervorriefen. Die gebildeten kleinen Seen in der Mitte dieser Corallenriffs werden durch Animalien belebt. Es fanden sich darin Fische, Amphibien, so wie auf und an ihren Dämmen die Wohnungen vieler Vögel, ja selbst Palmen einheimisch. Nach und nach entstand ein trockner, mit Humus durchzogener Boden, und die Flachseen der Südsee erscheinen umringt mit Kokospalmen und Wäldern, fortschreitend in einer gleichen vegetativen Produktion. Durch die Verwesung der grösseren Menge solcher Pflanzen muss im gleichen Verhältnisse der Humus und mit diesem die Cultur des Bodens zunehmen. Auch der Sand, welcher sich in den Korallenriffs ablagert, trägt zur Umwandlung der Oberfläche des Bodens bei, indem durch ihn manche pflanzliche Gebilde festgehalten, und durch das Absterben als Dammerde mit selbigen vermengt werden.

Digitized by Google

Manche dieser Corallenriffs liegen so neben einander gelagert, dass sie nach Innen zu gekrümmte Lagen bilden und Meereskanäle jene Riffs so durchschneiden, dass sie gleichsam als Pforten erscheinen. Correspondiren mehrere solcher Kanäle zusammen, oder sind sie vielmehr gegen einander über gelagert, so erwächst daraus um so grössere Gefahr für den Schiffer, da durch den Zug des Wassers Meeresstrudel entstehen, und die dadurch fortgeleiteten Schiffe an den Klippen zertrümmert werden. Viele Seefahrer fanden hier ihr Grab, und muthmasslich auch Lapeyrouse, von dem durch anderweitig zu seiner Auffindung ausgesandten Expeditionen keine genügende Nachrichten eintrafen.

§. 7.

Der Meeresboden ist nicht ebener Beschaffenheit, sondern er enthält, wie bekannt, ähnlich dem nicht bewässerten Theile unserer Erde, Erhabenheiten und Vertiefungen, welche beide durch die hervorstehenden Gebirgszüge in der Tiefe des Meeres, die wir mannigfaltig als Klippen u. s. w. kennen, erzeugt werden. An solchen Felsmassen, die im indischen Ocean hauptsächlich vulkanischer Natur sind, bauen sich jene Zoophyten an, und hieraus dürfte wohl in manchen Fällen der Ursprung der so weit auf einander folgenden, neben einander gelagerten Corallenriffs zu entnehmen seyn. Die Krater erloschener und durch das Meer überströmter Vulkanen geben Veranlassung zu den ringförmigen Ablagerungen, welche letztere ihre Massen selbst bis zur Tiefe des Meeres hinabsenden.

§. 8.

Ausser in der Südsee und im atlantischen Ocean, östlich von den Antillen, finden wir auch Corallenmassen im mittelländischen Meer, hauptsächlich am Ostgestade von Tunis,

Digitized by Google

wo Corallenfischerei einheimisch ist. Man gewinnt hier die rothe und schwarze Schmuckkoralle. Uebrigens werden diese Massen hier nicht so ansehnlich wie in Australien und bei den Antillen aneinander gekettet gefunden, obgleich ihre Bildung selbst unter ähnlichen Verhältnissen statt findet.

§. 9.

Nach oben Gesagtem wird es uns klar, wie nur die wärmeren Meere die Corallenbildungen enthalten, indem die Zoophyten zu ihrer Existenz eine erhöhete Temperatur erfordern. Die Aequatorial-Gegenden sind demnach reich an solchen gigantischen Produkten. Finden wir nun auch das Clima selbst an der nördlichen Küste Afrikas, und zwar an derjenigen von Tunis, von minder warmer Beschaffenheit, so scheinen, nach dem Urtheile berühmter Naturkundiger, hier für die Corallenerzeugung andere Ursachen mitzuwirken. Dahin gehören namentlich die heissen Winde Sirocco und Sahmum, welche, indem sie von der Wüste Sahara aus die Buchten des Meeres bestreichen, dem Wasser eine erhöhete Temperatur verleihen und zur Corallenbildung begünstigend beitragen.

II. Chemische Bestandtheile der Corallen.

§. 10.

Früherhin sind die Corallen von mehren Chemikern untersucht, und zuletzt von Vogel, der vorzugsweise kohlensauren Kalk, dann im geringern Verhältnisse phosphorsauren Kalk, kohlensaure Talkerde und thierische Gallerte, nebst Eisenoxyd darin vorfand. Letzteres hauptsächlich bei *Isis nobilis* (rother Corall). Jene Bestandtheile, mit Ausschluss höchst geringer Spuren von Eisenoxyd, habe ich früherhin in der *Madrepora oculata* ebenfalls vorgefunden, kann jedoch hier noch eines gefärbten Ueberzuges, der von Zeit zu Zeit sich auf diesen und ähnlichen Produkten von *Millepori-*

ten, Gorgonia etc. ablagert, gedenken. Dieser enthielt nämlich eine organische Substanz mit unverkennbaren Spuren von Jod.

§. 11.

Die rothen Corallen habe ich aufs Neue einer chemischen Untersuchung unterworfen. 100 Gran derselben wurden mit einer Unze verdünnter Hydrochlorsäure behandelt, und durch die Waage der Gewichtsverlust oder die Kohlensäure bestimmt. Die Flüssigkeit wurde mit reinem Wasser verdünnt, filtrirt, wobei ein gefärbter Rückstand verblieb, der aus etwas thierischer Gallerte und wenigem Sande bestand. Das filtrirte Fluidum wurde vorsichtig durch neutrales oxalsaures Kali zersetzt, wobei der erzeugte oxalsaure Kalk durchs Filtrum gesammelt, gut ausgesüsst, getrocknet und nach dem Kalkgehalt berechnet wurde. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde erwärmt und mit Ammoniak versetzt, wobei ein flockigter gelblich brauner Niederschlag, aus Talkerde und Eisenoxyd bestehend, erschien, der nach dem Aussüssen in weniger Hydrochlorsäure gelöst und sodann in seine einzelnen Bestandtheile zerlegt und berechnet wurde. Mehrere angestellte Beobachtungen auf eine phosphorsaure Verbindung liessen mir diese in den rothen Corallen nicht wahrnehmen. Obige 100 Gran enthielten an Bestandtheilen:

Kohlensauren Kalk . . .	83,25
Kohlensaure Talkerde . .	3,50
Eisenoxyd	4,25
Thierische Gallerte und Sand .	7,75

§. 12.

Diese Untersuchungen scheinen zu bestätigen, dass jene kalkigen Gebäude durch die thierische Gallerte und Sand,

Digitized by Google

welche erstere dem Lebensprocesse der Zoophyten selbst ihren Ursprung zu verdanken hat, letzterer jedoch dem Meere entnommen wurde, ihre feste Zusammenfügung erhalten, wobei die Gallerte gleichsam erhärtet. Sehr bemerkenswerth ist der Gehalt an Eisenoxyd, das überall in der Natur, sowohl im organischen als unorganischen Reiche, auch hier seinen bedeutenden Einfluss äussert.

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Ueber Aconitum vulgare Dec. und Aconit. Stoerkeanum Reichb.;

von

Moritz de Berghes,

Candidat der Pharmacie in Bonn.

Vom Herrn Professor Dr. Nees von Esenbeck wurde ich veranlasst, die verschiedenen Wirkungen der vorgenannten *Aconitum* - Arten in medicinischer Anwendung genauer zu untersuchen.

Die Frage ist nämlich, ob das *Aconit. Stoerkeanum Reichb.* *) den Vorrang verdiene, oder das *Aconit. vulgare Dec.* **), und ob das erstere der medicinischen Anwendung

*) *Aconit. neomontanum Willd.*, *Acon. intermedium Dec.*, *Ac. Napellus Stoerk.*

**) (*Aconit pyramidale Miller*) *Acon. neubergense Dec.* ist dieser Art äusserst nahe verwandt, blüht aber viel später und hat mehr abstehende Blüthenstiele. Diese beiden Arten bilden das *Ac. Napellus* der Autoren.

ganz unwürdig sey, wie einige behaupten, oder ob man beide in Anwendung bringen dürfte, da meistens nur eine der beiden Arten vorkommt.

Aus dem botanischen Garten in Poppelsdorf erhielt ich die ächten Pflanzen zur Bereitung der Präparate, welche über die Wirksamkeit beider Arten Aufschluss geben sollten. Von jeder Art wurden 4 Unzen frisches Kraut getrocknet, welche eine Unze trocknes Kraut lieferten, diese wurden gröblich gepulvert, mit einer Unze Weingeist befeuchtet in die Real*sche Presse gebracht und dann mit 12 Unzen Weingeist von 75 % Richter ausgezogen; nachdem dieser beinahe durchgelaufen, wurden noch 6 Unzen destillirtes Wasser zugesetzt, um die geistige Flüssigkeit gänzlich aus dem Kraute zu entfernen. Die erhaltene klare, schön dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit, wurde gesondert, der Rückstand des Krautes mit 8 Unzen Wasser behandelt, um den gummösen Extractivstoff auszuziehen; hierdurch erhielt ich eine braune klare Flüssigkeit, die sofort zum Extract abgedampft wurde, das wir wässriges Extract nennen wollen.

Der ersten geistigen Flüssigkeit wurde nun der grösste Theil ihres Weingeists durch Destillation aus dem Wasserbade entzogen, der Rückstand zur Extractconsistenz abgedampft, mit destillirtem Wasser das Lösliche aufgelöst, wodurch das Chlorophyll, als ein Weichharz zurückbleibend, getrennt wurde, und so die wässrige Lösung im Wasserbade, wie auch früher, eingedampft, das geistig wässrige Extract lieferte. Von diesem konnte man sich wohl mit Recht die stärkste Wirkung versprechen. Darauf wurde zur physiologisch-toxikologischen Untersuchung geschritten, uwelche unter Leitung des Herrn Professors Müller hierselbst unternommen wurde.

Mit zwei ziemlich gleich grossen und starken Kaninchen

Digitized by Google

wurden die Versuche angestellt, wovon man jedes besonders bezeichnet hatte.

Wir begonnen die Versuche mit den geistig wässrigen Extracten. Von *Aconit. vulgare* bekam das erste Kaninchen 5 Gran, etwas befeuchtet, hierauf wurde dasselbe sehr unruhig, das Athmen tiefer und schneller, der Puls häufiger, voller und härter; die Ohren fühlten sich heiss an; das Thierchen wurde dann ruhiger, schien schlafen zu wollen, und bekam zuweilen heftige Zuckungen, dieser Zustand dauerte ungefähr eine halbe Stunde. Von *Aconit. Stoerkeanum* brachte die nämliche Quantität bei dem andern Kaninchen genau dieselben Erscheinungen hervor, übrigens nicht so heftig und anhaltend. Die Kaninchen hatten sich nach einigen Stunden ganz erholt, sie bekamen nun die doppelte Gabe, 10 Gran, desselben Extracts, wie vorhin in etwas Wasser gelöst. Die vorhin angegebenen Erscheinungen wiederholten sich, waren indess viel stärker und die Thiere taumelten so, dass sie fast umfallen zu wollen schienen. Jetzt war das Kaninchen, welches *Aconit. Stoerkeanum* bekommen hatte, am meisten angegriffen und drohte zu unterliegen, erst nach einer Stunde hatte dieser Zustand ganz aufgehört, und die Thiere zeigten sich nachher vollkommen gesund.

Den folgenden Tag erhielten dieselben Kaninchen das gewonnene Chlorophyll, was von *Aconit. Stoerkean.* 10 Gran, und von *Aconit. vulgare* nur 6 Gran betrug *). Ersteres machte dasselbe Kaninchen gleich anfangs sehr unruhig, doch nicht taumelig, der Puls wurde stärker und es erregte häufig Zuckungen, doch schien es weniger betäubend und schlafmachend zu wirken, wie das geistig-wässrige Extract, und

*) Dies stimmt gut mit der ausgezeichnet dunkelgrünen Farbe des *Ac. Stoerkeanum* überein, woran man diese Art schon allein unterscheiden kann.

Digitized by Google

nach einer halben Stunde war das Thierchen hergestellt. Das Chlorophyll von *Aconit. vulgare* wirkte den Symptomen nach ähnlich, nur in geringerm Grade. Es bleibt nun noch übrig, das gummöse (wässrige) Extract zu versuchen, wovon das von *Acon. Stoerkean.* bereitete zwei Scrupel betrug, welches keine grosse Wirkungen zu versprechen schien; diese wurden demselben Kaninchen, was auch früher von *Aconit. Stoerk.* die Präparate erhalten hatte, eingegeben. Kaum hatte jedock das Thierchen dasselbe im Magen, als sich die auffallendsten Erscheinungen darboten, es lief ganz unruhig durch das Zimmer, sprang zuweilen an den Wänden in die Höhe, legte die Ohren zurück, und strengte sich sehr zum Brechen an, wobei es die seltsamsten Grimmassen machte, jedoch nicht zum Erbrechen kam, aber durch die Anstrengungen zum Urin gezwungen wurde.

Dieser Zustand dauerte fast eine halbe Stunde, wo sich dann das Kaninchen wieder ruhig verhielt. Es wurden ihm bald nachher zu einem andern Versuche die Halsadern blosgemacht, dabei zeigten sich von schwarzem Blute ganz angeschwollene Venen. Wir hatten von demselben Extract des *Aconit. vulgare* nur gegen 15 Gran, was uns für das andere Kaninchen zu wenig schien, als dass wir denselben Versuch damit hätten vornehmen können. Wir gaben davon 10 Gran, in Wasser gelöst, einer jungen Katze, welche bald sehr unruhig wurde, auf Stühle und Tische sprang, und, früher sehr menschenscheu, sich jetzt beständig in der Nähe der im Zimmer befindlichen Personen aufhielt; bald wurde sie jedoch ruhiger, und liess einen häufigen schaumigen Speichel ausfliessen, schien schläfrig zu werden, ermunterte sich dann wieder und machte Anstrengungen zum Erbrechen, welches sie auch dreimal that, sie war ungemein angegriffen und matt, erholte sich jedoch nach einer halben Stunde.

Digitized by Google

Einen andern Versuch stellte ich noch mit dem geistig wässrigen Extracte an, indem ich 1 Gran in 2 Drachmen Wasser löste, und hiervon 1 Tropfen in mein Auge brachte, um zu beobachten, ob es, wie Belladonna u. a., narkotisch wirke, und die Pupille erweitere. Es zeigte sich jedoch durchaus während mehreren Stunden keine Veränderung an der Pupille; ich spürte nur einige Schmerzen im Auge, welches sich in geringem Grade entzündete, was wohl der Schärfe aller Ranunculaceen zuzuschreiben ist.

Aus diesen angestellten Versuchen lässt sich nun wohl schliessen, dass die Wirkung beider Arten auf den lebenden Körper fast ganz gleich ist *), und dass vorzüglich das geistig wässrige Extract, wie das Chlorophyll, bedeutend scharf, erhitzend und narkotisch wirkt, während das gummöse wässrige Extract brechenerregende Eigenschaft zeigt. Dies möchte für die Folge wohl einige Fingerzeige für die Bereitung und Anwendung dieser Extracte geben.

Strenge genommen müsste diese Untersuchung zur Gewinnung eines umfassenderen Resultats noch auf andere *Aconitum*-Arten ausgedehnt werden, und insofern dürfte gegenwärtiger Versuch nur als Vorarbeit zu betrachten seyn; man müsste diese *Aconitum*-Arten auch im wildwachsenden Zustande sammlen, und demnächst die Untersuchung auf verschiedene Weise anstellen. Vielleicht ergiebt sich Gelegenheit für mich, diese Untersuchung auf die angegebene Weise fortzusetzen.

Eben im Begriff, diese Abhandlung zu schliessen, erhalte ich das neueste Heft des Magazins für Pharmacie von Dr. Ph. Geiger (April 1831), worin sich eine Abhandlung von Dem-

*) Herr Dr. Griesselich empfahl neuerlichst die Saamen als ganz besonders wirksam.

selben über Bereitung der *Aconitum*-Extracte befindet. Seine Arbeit unterscheidet sich, bei übrigens ähnlichen Resultaten, von unseren Versuchen durch den Gang der Forschung und die Art der Anwendung der gewonnenen Präparate, auch Herr Geiger hat durch Versuche gefunden, wie wir, dass das geistig wässrige Extract, wie das Chlorophyll, ähnliche, und der Erwartung entsprechende Wirkungen errege, und somit wohl beide vereint in Anwendung gebracht werden können.

Immer aber scheint die Beobachtung von Werth, dass das gummöse (wässrige) Extract so auffallende brechenerregende Eigenschaften zeigt, und deshalb vielleicht bei der Bereitung des Extracts zur medicinischen Anwendung nicht zugelassen werden dürfte, wie die neueste Pharmacopöe es auch schon zu bereiten vorschreibt *).

---

*) Es scheint uns demnach weniger wichtig, welche von den drei oben genannten Arten zum Extract genommen werde. Wohl aber ist auf die rechte Einsammlung zur beginnenden Blüthezeit und auf eine zweckmässige Darstellung des Extracts sorgfältig zu achten. In der neuesten Ausgabe unserer Pharmacopöe ist gerade das *Ac. Stoerkeanum R.* aufgenommen, während Geiger die Arten mit *fructibus divergentibus*, wohin *Ac. vulgare Dec.*, *Ac. neubergense Dec.* und auch *Ac. cernuum Wulf.* gehört, als wirksamer empfiehlt. — Was in unserer Gegend, in der Eifel, gesammelt wird, ist *Ac. neubergense. D.*

Dr. *Fr. N. v. E.*

Beobachtung einer Vergiftung mit essigsaurem Morphium;

von

J. S. Castara,

Wundarzt am Civil- und Militairhospital zu Luneville.

Ein acht und zwanzigjähriger Mann, von gesunder Constitution, hatte am 11, April 1830 in Zeit von einer Viertelstunde 50 Gran essigsaures Morphium im trocknen Zustande, bei leerem Magen, eingenommen. Nach 5 Minuten erfolgte eine allgemeine Schwäche, die Kniee wankten, er musste sich auf einen Stuhl setzen und verlor sein Bewusstsein. Eine Viertelstunde ohngefähr nach dem Einnehmen des Giftes fand ich den Unglücklichen ohne Bewegung, unempfindlich, schläfrig, stark und ängstlich respirirend, mit blassem Gesicht, violetten Lippen, die Kinnladen nicht zusammengezogen, mit unbeweglichen Augen, verengten Pupillen, hartem und häufigen Puls; der Bauch war weich, nicht aufgetrieben, der ganze Körper heiss. Da das Schlucken unmöglich war, so konnte kein Brechwasser beigebracht werden. Aus einer Armvene wurden 16 — 18 Unzen Blut gelassen, worauf der Kranke plötzlich wieder erwachte und fragte, wo er sich befände; seine Ideen waren verwirrt, es schien sich alles um ihn herum zu drehen. Obgleich er das Licht einer Lichtkerze sah, konnte er doch die Personen seiner Umgebung nicht erkennen. Er hörte mit Erstaunen, dass er zur Ader gelassen. Als man aufhörte, mit ihm zu reden, fiel er in einen ruhigen Schlaf, klagte nachher nicht über Schmerzen, sondern nur über ein allgemeines Uebelbefinden. Es wurden eine Auflösung von Brechweinstein und purgirende Klystire mit Brechweinstein verordnet.

Man bemühete sich, den Patienten durch stetes Anreden wach zu erhalten, weil sonst die Schläfrigkeit wieder eintrat. Um 10 Uhr hatte sein Bewusstsein zugenommen, aber weder

Digitized by Google

Erbrechen noch Stuhlgänge waren erfolgt; der Puls blieb häufig und hart. Einen zweiten Aderlass wollte der Kranke sich nicht gefallen lassen. Er klagte nur über brennenden Durst, Schwäche und unbeschreibliches Uebelbefinden. Um 11 Uhr wurde eine starke Infusion von Caffee, und mit Brechweinstein versetzte Limonade verordnet, die abwechselnd von 10 zu 10 Minuten Glasweise gereicht wurden. Um 1 Uhr stellten sich häufiges Erbrechen und reichliche Stuhlgänge ein. Zum Getränk wurde jetzt blos Limonade gereicht; das Erbrechen stellte sich seltener ein, um 5 Uhr Nachmittags war das Befinden noch besser und das Tageslicht konnte auch besser ertragen werden. Zur Stillung des Durstes wurde eine schleimigte Limonade verordnet und ausserdem ein säuerliches Klystir. Am 15ten waren Fieber und Durst stärker, Gefühl von Müdigkeit in den Gliedern, Verlangen nach Nahrung. Am 16ten hatte der Patient eine ruhige Nacht, aber wenig Schlaf, natürlichen Puls; am 17ten war er völlig genesen.

Dieser Erfolg zeigt, dass der Aderlass in dem ersten Stadium der narkotischen Wirkung der Opiate, nämlich in dem apoplectischen Zustande, eine bewunderungswürdige Wirkung äusserte, so dass man glauben möchte, dass dadurch allein der Kranke hätte gerettet werden können. In der That blieb dieser vier Stunden unter dem Einfluss der ganzen Dose des Morphiumsalzes, wurde nach dem Aderlass besser und die Verdauungsorgane verloren nach einer schwachen Dose Brechweinstein und nach dem Klystir ihre Trägheit. Die Caffeeinfusion, welche mit den Opiaten eine weniger schädliche Verbindung bildet, wirkte ohne Zweifel auch reizend auf die Wände des Magens und beschleunigte das Erbrechen. Das säuerliche Getränk anzuwenden, noch vor der Ausleerung des Giftes, sah ich mich genöthigt, wegen des brennenden Durstes des Kranken, und auch verschlimmerte sich sein Zustand nicht darnach, sondern besserte sich, überdem wirkt

Digitized by Google

die Brechweinstein haltende Limonade in gewisser Quantität auch abführend.

Der junge Mann hatte, in Folge einer schmerzhaften Krankheit, die ihm den Schlaf raubte, sich angewöhnt, Opium zu nehmen; die Dosis desselben hatte er nach und nach vermehren müssen, so dass er nach vier Jahren dahin gekommen war, in einem Tage drei Drachmen einzunehmen. Seit einem Jahre hatte er diese Gewohnheit abgelegt, als er auf einmal die grosse Quantität essigsaures Morphium nahm. Obgleich dieses Salz trocken verschluckt wurde, so trat dessen Wirkung auf das Gehirn und Nervensystem doch sehr rasch mit grosser Heftigkeit ein. (*Journ. de Chim. med. VII.* 135).

China und Chinin.

Die Anwendung des Chinins in kleinen Gaben ist, nach den Erfahrungen des Herrn Hofrath Kopp in Hanau, besonders nützlich gegen Magenschwäche und Mangel an Esslust nnd man vermeidet durch solche kleine Gaben die Entstehung von Congestionen im Unterleibe. Als allgemein stärkende Arzney in Schwächekrankheiten, die in Folge von Blut und Säfteverlust entstanden, zieht Dr. K. die braune Chinarinde dem Chinin vor. (*Kopp's Denkw. aus d. ärztl. Praxis*).

Kohlensaures Eisen.

Das *Ferrum carbonicum* hält Dr. Kopp für das vorzüglichste von allen Eisenpräparaten; er braucht es aber nicht in den grossen Gaben, wie die englischen Aerzte es zu geben pflegen. Gegen Cachexien, Flechten und krebsartige Geschwüre in der Nase fand er es sehr wirksam.

Digitized by Google

// ANNALEN
DER PHARMACIE.

I. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Untersuchung über das Mutterkorn, Secale cornutum;

von

H. A. L. Wiggers.

(Aus der vom Verfasser mitgetheilten Preisschrift: *Inquisitio in Secale cornutum, respectu inprimis habito ad ejus ortum, natura et partes constituentes, nominatim eas, quibus vires medicinales adscribendae sunt. Auctore H. A. L. Wiggers, Altenhago Hannoverano. Commentatio praemio regio ornata. Gottingae MDCCCXXXI.* Da über das Mutterkorn so vieles geschrieben wurde, wodurch die Geschichte desselben eben so interessant als verwickelt geworden ist, so theilen wir diese Abhandlung, welche das Wesentliche derselben sehr sorgfältig zusammengestellt umfasst, nur mit wenigen Abkürzungen mit. *d. Red.*).

Der Brand, der Rost und das Mutterkorn sind drei krankhafte Erzeugnisse, die besonders bei den grasartigen Gewächsen vorkommen. Ueber die beiden ersten herrscht bei den ältern Schriftstellern eine grosse Verwirrung, die vorzüglich in der verschiedenen Benennungsart ihren Grund zu haben scheint.

Digitized by Google

Der **Rost** ist eine Krankheit verschiedener Pflanzen, wie von *Euphorbia Cyparissias*, *Rhamnus catharticus*, *Berberis vulgaris*, besonders aber der Gräser, deren Blätter, Halme und Samen davon ergriffen und mit braunen und gelben pulvrichten Flecken bestreuet werden, die nach genauen mikroskopischen Untersuchungen aus Schwämmen bestehen und, nach Willdenow, den Gattungen *Aecidium* und *Uredo*, so wie, nach Linck, den Gattungen *Puccinia* und *Phragmidium* angehören.

Der **Brand** ist ein ähnliches krankhaftes Erzeugniss mehrer Pflanzen, z. B. *Scorzonera*, *Tragopogon*, und ebenfalls vorzüglich der Gräser, deren Aehren und Samen dadurch plötzlich zerstört und in eine schwarze pulvrichte Masse verwandelt werden. Diese Veränderung wird, nach Linck, ebenfalls durch Schwämme bewirkt, wie von *Caenomate Segetum* und *C. foetidum*.

Die Monstrosität des Samenkorns der Gräser, welche von den Pathologen *Clavus* und gewöhnlich Mutterkorn, *Secale cornutum*, genannt wird, ist eine von den beiden ebengenannten verschiedene und gewiss die merkwürdigste unter den Pflanzenkrankheiten.

Ueber die Entstehung, die Kräfte und die Bestandtheile des Mutterkorns haben schon so viele Gelehrte geschrieben, dass ich nicht wagen würde, die Beantwortung der von der medicinischen Fakultät in Göttingen aufgegebene, diesen Gegenstand betreffende Preisfrage zu versuchen, da zudem die festgesetzte Zeit nicht hinreichte, um jeden Theil der Untersuchung ausser Zweifel zu setzen, wenn es mir nicht schon einigermaassen genügend geschienen, die verschiedenen Ansichten der Gelehrten hierüber möglichst zu sammlen, zu ordnen, zu vergleichen, mit eigenen Beobachtungen zu vermehren und dann aus dem Ganzen

Schlüsse zu ziehen, die, wie ich hoffe, nicht ohne allen Nutzen seyn werden.

Erste Abtheilung.
Benennung und Beschreibung des Mutterkorns.

I. Benennung.

Das Mutterkorn führt so viele verschiedene Namen, dass ich es für angemessen hielt, dieselben zu sammlen, da sie sowohl von seiner Form, als von seiner Wirkung und von seinem merkwürdigen Ursprunge abgeleitet sind.

In der lateinischen Sprache: *Calcar, Clavaria, Clavus, Clavus secalinus, Clavus siliginis, Frumentum corniculatum, Frumentum maternum, Grana secalis degenerata, Mais peladero, Mater secalis, Orga, Sclerotium clavus, Secale clavatum, Secale corniculare, Secale clavatum, Secale corniculatum, Secale cornutum, Secale luxurians, Secale temulentum, Secale turgidum, Spermoedia clavus* [1]). — In der teutschen Sprache: Achterkorn, Afterkorn, Bockshorn, Brandkorn, Dürrkorn, Erdenkopf, Gehörnt Korn, Hahnenbrodt, Hahnensporn, Hasenbrodt, Horn, Hungerkorn, Klaap, Klapp, Kornmutter, Kornstaupe, Kornzapfen, Martinskorn, Mehldrine, Mehlmutter, Mutterkornlein, Mutterkorn, Mutterzapfen, Mühldrie, Rankkorn, Rezkorn, Rezroggen, Rockenmutter, Rockenmutterlein, Rundrie, Schwarzkorn, Stiefmutterkorn, Taubkorn, Todtenkopf, Vogelsporn, Wolfszahn, Zapfenkorn. —

---

1) Robert schlug die Namen *Secalio puerperalis* und *Melanophyllum secalinum* vor. (*Rust's Magaz. XXV.* 3; *Brandes Archiv XXV.* 47).

In der französischen Sprache: *Blé, Bled cornu, Blé ergoté, Bled forouche, Bleds fourchus, Bled have, Le Clou, Clou à l'Ergot, Ergot, Grain cornu, Grain éperon, Mane, Seigle ergoté, Seigle ivré.* — Im Englischen: *Coch spur rye, Cochspur, Ergot of Rye, Horned Rye, Mother of Rye, Spur, Spurred Rye.* — Im Italienischen: *Grano allogliato, Grano cornuto, Grano sperone, Grano sprone, Segala allogliato.* — In der holländischen Sprache: *Maeder Kooren, Mitek.* — In der polnischen Sprache: *Sniec, (Pzniec).* — In der böhmischen Sprache: *Snet, Snetiwost.* — In der russischen: *Spornick.* — In der schwedischen: *Bockhorn, Mjöldryor, Mjölokor, Mjölndrufor.* — In der dänischen Sprache: *Meeldroje.*

Beschreibung.

Obwohl das Mutterkorn eine verschiedene Grösse besitzt, so weicht doch seine Gestalt im Allgemeinen von der normalen wenig ab. Es bildet meistens länglichte, stumpfe, dreieckigte, nach der Länge dreifurchigte, mehr oder weniger mondförmig, einer Vogelklaue nicht unähnlich, gekrümmte, in der Mitte etwas dicke Körner, an dem untern Theile sind diese leicht zugespitzt und mit einem weissen Punkte versehen, womit die Basis angeheftet ist. Einzelne grössere Körner zeigen auch wohl Längs- und Querrisse, welche einem beschleunigten Wachsthum der im Anfang noch weichen Körner zugeschrieben werden müssen. Der obere Theil, meistens etwas dicker als der untere, ist stumpf, rauh, auch wie abgefressen, aber gleichfarbig. Die Länge und Dicke der Körner ist gleich veränderlich. Meistens findet man sie 6 — 20 Linien lang, über zwei Zoll lange, wie Aymen [2]) beobachtet hat, werden selten gefunden. Die Dicke beträgt 2 — 4 Linien. Unter den grössern Körnern

2) *Mem. de Math. et Phys. Paris. T. IV.* 358.

Digitized by Google

findet man mitunter einige, die nur zweifurchig zu seyn scheinen und dadurch zusammengedrückt aussehen, so wie unter den kleinen andere vorkommen, an denen gar keine Furchen hervortreten und die dadurch eine runde Form annehmen. Bei genauer Untersuchung kann man aber die Spuren der verschieden fehlenden Furchen und Ecken sets auffinden.

Nicht selten findet man auch Körner, an deren oberem Ende graulichweisse, verschieden gestaltete Anhänge sich zeigen, welche Anhänge man aber, wegen ihrer leichten Zerbrechlichkeit, nur beobachten kann, wenn das Korn noch in der Aehre sitzt. Keyl und Leveille [3]) hielten dieselben für schwammigte Auswüchse; sie dürften aber vielmehr der ausfliessende Saft seyn, der sich beim Entstehen des Mutterkorns zeigt, sich an der Spitze anhäuft und nachher austrocknet. Dafür sprechen besonders jene Körner, die, nach Tessier, theils aus Mutterkorn, theils aus gesundem Korn bestanden haben sollen [4]).

Die Oeffnungen, welche einige Schriftsteller, wie Tillet [5]), Read [6]) u. a. von Insekten ableiten, habe ich, wie viele andere, vergebens gesucht, so dass diese Beobachtung und die darauf gestützte Theorie, dass das Mutterkorn durch Einstiche aus dem gesunden Korn entstehe, nicht richtig seyn kann.

Das frische Mutterkorn ist weich, schwammig, etwas zähe, alt aber zerreiblich. Im Innern enthält es ein festes

---

3) *Annal. de la soc. Linn. d. Paris. Jan.* 1827. 565; *Geiger's Magaz. XIX.* 110.

4) *Hist. et Mem. d. l'Acad. roy. de med.* 1777. 917; *Traité des maladies des grains. Paris* 1783. 188.

5) *Dissert. sur la cause, qui corrompt et noircit les grains de blé etc. Bourd.* 1755. 4. und: *Suite des experiences et reflexions sur la cause, qui corrompt et noircit les grains. Paris* 1755.

6) *Traité du Seigle ergoté. Strasbourg* 1771.

Digitized by Google

mehlartiges, aber dichteres, weissliches Mark; dieses ist mit einer äusserst zarten Membran bekleidet, die so innig damit verbunden ist, dass man sie auch nach Maceration mit Wasser nicht trennen kann. Die Farbe dieser Membran ist dunkelpurpurfarben, selten schwärzlich, auch erstreckt sich diese Farbe mehr oder weniger in das Innere des Marks, wodurch dieses violett erscheint.

Die Oberfläche des Mutterkorns ist mit einem weisslichten, sehr fest anhängenden, reifartigen Pulver bedeckt, das sich durch Wasser leicht absondern lässt. Da sich Körner finden, die gänzlich dieses pulverartigen Ueberzuges entbehren, so bezweifle ich, dass derselbe ein unzertrennlicher Begleiter des Mutterkorns sey, und es frägt sich daher, ob derselbe nicht durch Regen oder andere Ursache demselben zugeführt sey? Diese Frage lässt sich nicht entscheidend beantworten. Schon Lange [7]) und andere halten denselben für Mehlthau. Dass er aus reproductiven Körperchen (*Sporulis*) bestehe, wie Decandolle [8]) angiebt, scheint mir wahrscheinlich, wenn man der Meinung desselben folgt, dass das Mutterkorn ein Schwamm sey.

Das frische Mutterkorn verliert an der Luft wenig von seinem Gewicht, ohngefähr 0,36 — 0,38 bei 20 — 30° R. Ausgetrocknet zieht es die Feuchtigkeit der Luft schnell wieder an. Das specifische Gewicht desselben fand ich 1,17647 bei 11,5° R. Es lässt sich leicht zu einem gröblichen, aber, selbst auch getrocknet, schwer zu einem feinen Pulver zerstossen. Das Pulver ist röthlich-aschgrau.

Geruch und Geschmack des Mutterkorns werden von den Schriftstellern sehr verschieden angegeben, bald soll es geruch-

---

7) *Descriptio morborum ex usu clavorum secalinorum cum pane. Luc.* 1717. 8.

8) *Mém. du Mus. d'hist. nat. Paris* 1815. *II.* 401.

Digitized by Google

los seyn, bald angenehm, unangenehm, nauseös und wie gährender Honig riechen, bald soll es geschmacklos seyn, bald scharf, herbe und nauseös schmecken.

Das, welches ich zur Hand habe, hat keinen unangenehmen Geruch; ein einzelnes Korn ist zwar fast geruchlos, der Geruch aber wird um so stärker, je mehr Körner man zusammennimmt und ist dann dem der erwärmten Cacaobohne nicht unähnlich. Anfangs ist es fast geschmacklos, nachher etwas scharf.

Einige Schriftsteller haben das Mutterkorn in mehre Arten eingetheilt, besonders in schädliches und unschädliches. Lange unterscheidet lange und kurze, grosse und kleine, dicke und dünne Körner, die langen und dicken hielt er für schädlich. Willdenow nahm ebenfalls schädliche und gute an: letztere, sagte er, sind weiss, aussen blass violett, geruch- und geschmacklos; erstere aber sind immer blaulich-aschgrau, haben einen scharfen Geschmack und stinkenden Geruch. So auch Courhaut [9]). Die vergiftende Ursache der Körner wurde von einigen, Lange, Rosenstein, Lentin, Taube, einer besondern Beschaffenheit der Luft, dem Thau, Nebel u. s. w. zugeschrieben, welches von andern, wie z. B. von Plenck, geläugnet wurde, der diese von Insekten ableitete, da das unschädliche Mutterkorn keine Oeffnungen besitze, die bei dem schädlichen immer zu bemerken wären.

In Bezug auf diese Meinungen habe ich Mutterkorn von den verschiedensten Orten untersucht, aber keinen wesentlichen Unterschied daran auffinden können, als nur in der Grösse desselben. Da überdem die angeführten Unterschiede zum Theil nicht hinreichend erwiesen sind, so scheint das Urtheil Wesener's [10]) am wahrscheinlichsten, dass ein sol-

---

8) *Archives genéral. d. Med. XIX.* 131; *Buchner's Report. XXXIV.* 456.

10) *Hufeland's Journ. der pract. Heilk. XLV.* 68.

Digitized by Google

cher Unterschied gar nicht statt finde. Es entsteht aber die Frage: ob nicht durch die Zeit, durch die Entstehung selbst, dem Boden u. s. w., das Mutterkorn, ähnlich den narkotischen Vegetabilien, denen dasselbe in dieser Beziehung beizuzählen ist, seiner Kräfte, wenn auch nur zum Theil, beraubt werde? Diese Ansicht finden wir schon bei verschiedenen Schriftstellern.

Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass das Mutterkorn an einem trocknen Orte und in einem wohl zu verschliessenden Glase bewahrt werden müsse, damit es nicht von Würmern zerfressen werde.

Zweite Abtheilung.

Von der Entstehung und Natur des Mutterkorns.

Der erste, welcher genau und bestimmt über das Mutterkorn redet, scheint Thalius [11]) gewesen zu seyn, bei dem wir auch die erste Benennung *Mater secalis* finden. Aeltere Schriftsteller, besonders diejenigen, welche über den Akkerbau und die Nachtheile, welche die Pflanzen betreffen, schrieben, handeln so unbestimmt davon, dass man daran zweifeln sollte, ob sie das Mutterkorn gekannt hätten, wenn man nicht aus andern Verhältnissen folgern könnte, dass auch schon in den ältesten Zeiten das Mutterkorn seinen schädlichen Einfluss ausgeübt habe.

Schon in der heiligen Schrift [12]) wird von denjenigen Fehlern des Getraides geredet, die Brand (שדהלן) und Rost (ירקלן) genannt werden. Unter den alten Griechen und

---

11) *Sylva hercynica* 47.

12) *Moses Deuteronom. C.* 28. *V.* 22—24.

Digitized by Google

Römern gedenken Theophrast [13]), Plinius [14]), Thucydides [15]), Varro [16]), Columella [17]), Virgil [18]), Palladius [19]), Ovid [20]), Jul. Caesar [21]), Gelius [22]), Galen [23]) derselben, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie unter dem Brand und Rost auch das Mutterkorn mit verstanden haben. Die *Robigalia* und *Fornicalia* waren von Numa angeordnete Feste der Römer, dem Robigo [24]) geheiligt, damit er die Saten beschütze, und dem Fornax wurden Gebäte geweiht, damit er nicht hindere, dass die Samenkörner wohl und glücklich verbraucht würden. Beim Plinius finden wir „*inter vitia segetum et luxuriam esse, cum onerata fertilitate procubunt,*“ worunter Plinius, nach C. Bauhin's Ansicht, das Mutterkorn verstanden, und den Schaden des Korns, welchen Theophrast φηλλομανιαν nennt, beziehen andere auf eine ungesunde Wucherung der Blätter. Nach Sprengel [25]) soll Theophrast auch von dem Mutterkorn Kenntniss gehabt haben, indem er die Worte gebraucht (der Ort ist nicht angegeben), ηλος (*Clavus*) und μύκης (*Fungus*). Galen empfahl, die Getraidekörner von

13) *Theophrast. Eres. de hist. et caus. plant. ex edit. Schneider* 1823. *Hist. I.* 8. *c.* 9. *De caus. L. III. c.* 27.

14) *Hist. natur. Lib. XVIII. c.* 17. 18. 29.

15) *De bello Pelop. et Attico L. II.*

16) *De re rust. L. II. c. 1. v.* 6. *L. v. c.* 3.

17) *De hort. cult. L. II. c.* 12. *v.* 5. *L. X. v.* 342.

18) *Georg. 1.; Aen. I. L.* 3.

19) *L. XXV. v.* 1.

20) *Metam. L. V.: Fastor. IV. v.* 907.

21) *L. II.* c. 22.

22) *L. V. c.* 12.

23) *De Alim. L. I.* c. 37. *De Differ. L. I. p.* 323.

24) Beim Ovid (a. e. a. O.) ist Robigo eine Göttin; beim Varro aber ist er ein Gott, den er Robigus nennt (a. a. O.).

25) *Gesch. d. Arzneikunde I.* 362. *Halle* 1792.

Digitized by Google

allen fremden und schädlichen Samen zu reinigen, ehe sie zur Nahrung verbraucht würden.

Um unter den vielen Arbeiten, welche über das Mutterkorn erschienen sind, und den abweichenden Meinungen darüber eine klare Uebersicht zu gewinnen, werde ich diesen Abschnitt der Untersuchung in drei verschiedenen Theilen betrachten.

I. Vom Vorkommen und Leben des Mutterkorns.

Das Mutterkorn wurde zwar zuerst, seiner Schädlichkeit wegen, bei *Secale cereale* beobachtet, und einige Schriftsteller hielten es auch für eine demselben eigenthümliche Krankheit, indessen fand man später, dass auch noch andere Gräser davon angegriffen würden. So wissen wir durch Thalius [26]), Read [27]), Dufresne [28]), Thouin [29]), Tillet [30]), Rainville [31]), Tessier [32]), Roulin [33]) u. a., dass davon leiden: *Agrostis stolonifera*, *Aira cristata*, *Alopecurus geniculatus*, *A. pratensis*, *Arundo arenaria* (†), *A. cinnoidis*, *Avena elatior* (†), *A. sativa*, *Elymus arenarius*, *El. europaeus*, *Festuca duriuscula*, *F. secalina* (*Thal.* Vielleicht *Bromus secalinus*, auf dem ich wohl diese Krankheit gefunden habe). *Glyceria fluitans* (†), *Holcus avenaceus*, *H. lanatus*, *Hordeum vulgare* (†), *Lolium perenne* (†), *Panicum miliaceum*, *Phalaris canariensis*, *Phleum pratense* (†), *Triticum junceum*, *T. repens*, *T. Spelta*, *T. vulgare*, *Zea Mays* und *Dactylis glomerata*. An den mit (†) bezeichneten Gräsern habe ich selbst diese Krankheit oft gefunden und

---

26) u. 27) *a. a. O.*

28) u. 29) *nach Tessier.*

30) *a. a. O.*

31) *Rozier's Journ. d. Phys. VII.* 380. 1775.

32) *a. a. O.*

33) *Annales des sc. nat. XIX.* 279; *Brandes Archiv XXXIV.* 25.

beobachtet, dass sie in allen Verhältnissen dem Mutterkorn des Roggens ähnlich sey, nur dass in der Grösse Abweichungen statt finden, die sich im Allgemeinen nach der Mutterpflanze und der Grösse des Samenkorns richten. Bei *Hordeum vulgare* und *Secale cereale* ist das Mutterkorn fast gleich gross, bei *Triticum vulgare* etwas dicker. Bei den übrigen Gramineen ist es meistens sehr klein, und wenn auch nicht selten ziemlich lang, doch sehr dünn. Bei *Hordeum vulgare*, *Lolium perenne* und *Glyceria fluitans* habe ich es im vergangenen Sommer (1830) häufiger beobachtet, als bei *Secale cereale*. Da nun in Zukunft noch andere Arten Gräser gefunden werden können, welche dieser Krankheit unterworfen sind, so ist es nicht unwahrscheinlich, nach den Ansichten Rainville's, Decandolle's und einiger andern, dass alle Gramineen davon befallen werden können. Auch andere Pflanzen sollen derselben ausgesetzt seyn, wie die Palmen [34]) und Cyperaceen [35]); die darüber vorhandenen Beobachtungen sind aber zu ungewiss, um dieses bestimmt annehmen zu können.

Beim Roggen fängt diese Krankheit an, wenn nach der Befruchtung und dem Herabfallen der Blumen [36]) die Samenkörner zu wachsen beginnen. Alsdann bemerkt man zwischen den Spelzen aus dem Ovarium oder Germen, an der Stelle der Samen, fremde Körner hervortreten. Bei einer und derselben Aehre erscheint das Mutterkorn an der Stelle nicht aller Samen, sondern nur einiger, und die Menge des-

---

34) nach Aymen.

35) Jussieu führt an, dass Read das Mutterkorn an *Souchet d'Inde* beobachtet habe.

36) Leveille stimmt zwar dieser Meinung nicht bei, die Stamina aber, welche dem Mutterkorne mitunter anhängen, zeigen die Richtigkeit dieser Beobachtung.

Digitized by Google

selben ist sehr veränderlich. Im verflossenen Sommer fand ich meistens 2—6, aber auch 12, ja es werden wohl bis 20 Stück in einer Aehre bemerkt, und nach Tessier sollen die Menge dieser Körner schon $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{2}$ der ganzen Erndte betragen haben [37].

Merkwürdig ist es, dass das Mutterkorn vorzüglich die untern Blumen der Aehre einnimmt, oder auch die oberste Blüthe. Im Allgemeinen lässt sich indess nichts Bestimmtes darüber sagen, da jedes Samenkorn zur Erzeugung desselben geschickt zu seyn scheint.

Der Vorläufer dieser Krankheit ist, so viel ich immer beobachten konnte, ein farbloser zäher, meistens trüber, dem Mutterkorn ähnlich riechender, süsslicht schmeckender Saft. Wenn man diesen Saft ausserhalb der Spelzen beobachten will, so muss man die früheste Morgenzeit benutzen, da er durch die Kälte der Nacht an der Spitze der Spelzen zu durchsichtigen Tropfen zusammentritt, dann aber fällt er entweder zur Erde oder er bleibt auf dem entstehenden Mutterkorn. Ich glaube, dass dieser Saft auf der Spitze des Mutterkorns austrocknet und dort die durchscheinenden hornförmigen Anhänge bildet, die man mitunter darauf antrifft. Die Substanz, welche den Saft trübt, scheint wahrscheinlich das Pulver zu seyn, welches man oft auf der Oberfläche des Mutterkorns wie aufgestreut bemerkt. Hierdurch lässt sich auch erklären, warum man Körner antrifft, die frei von allem Pulver und ohne jene Anhänge sind; jener Saft nämlich fliesst durch häufigen Regen u. s. w. ab, und dann erscheint weder der Ueberzug, noch bilden sich die Anhänge.

Diesen Saft halte ich für einen unzertrennlichen Begleiter des Mutterkorns, weil ich dieses nie ohne denselben entstehen sah. Was dieser Saft aber sey, wie er

---

37) *a. a. O.*

Digitized by Google

entstehe und ob er zur Bildung des Mutterkorns beitrage? — das kann ich nicht entscheiden. Er war aber schon lange bekannt und wir finden über ihn sehr verschiedene Ansichten. Lange [38]) hielt ihn für Honigthau, eben so Brückmann [39]), Möller [40]), Detharding [41]) und andere; für überflüssigen, die Hülle des Samens durchbrechenden Nahrungssaft sahen ihn Thalius [42]), Kircheisen [43]), Löwen [44]) und andere an. Read, Tillet, Lentin und andere hielten ihn für einen aus gesunden Körnern durch Insektenstiche ausfliessenden Saft, Strehling für Laich gewisser Schnecken [45]), Leveille [46]) für einen entstehenden Schwamm. Uebrigens scheint eine gewisse Analogie mit den exanthematischen Krankheiten der Thiere, die stets von einer, obwohl verschiedenen, Feuchtigkeit begleitet sind, nicht unwahrscheinlich.

Den ersten Anfang des Mutterkorns sehen wir in dem innern Raume der Klappen, an der Spitze des Ovariums, als eine, in jenem Safte eingehüllte, schmutzig weisse und pulpöse Masse erscheinen, die schnell zum Mutterkorn auswächst, indem sie sich mehr und mehr erhärtet und schon früh sich violett färbt. Da es aber diese pulpöse Consistenz noch behält, so lange die Klappen zusammenhängen, bis es darüber hinauswächst, so muss es nothwendig die Form des von den Klappen umschlossenen Raums annehmen. Eben dieser

---

38) *a. a. O.* 31.

39) *Commerc. lit. Norimb.* 1743. 50.

40) *Occon. physic. Abhandl. Leipz.* 1711. *II.* 278.

41) *Dissertat. de nebulor. effectu in corp. human. Butzow.* 1763.

42) *a. a. O.* 35.

43) *Beobacht. über das Mutterk. und dessen Entsteh. Altenb.* 1800.

44) *Lichtenb. Magaz.* 1783. *St.* 4. 207.

45) *Annal. der Bayersch. Lit.* 1779. *I. c.* 230.

46) *a. a. O.*

Digitized by Google

Ursache wegen kann auch seine Gestalt nicht sehr von der des gesunden Korns abweichen.

Innerhalb zehn bis vierzehn Tagen habe ich das Mutterkorn reifen sehen, meistentheils vor der Reife der gesunden Körner. Bei warmen und trocknen Tagen wird das Wachsthum desselben beschleunigt, bei kalter und regnigter Zeit wird es aufgehalten. Da das reife Mutterkorn mit der Basis nur lose zusammenhängt, so fällt schon ein grosser Theil desselben von selbst aus, und um so mehr, je länger es aus den Klappen hervortrat.

Die Pflanze, auf welcher das Mutterkorn wächst, scheint wenig dadurch zu leiden; denn alle übrigen Samen auf derselben Aehre reifen ohne Störung vollkommen; wenn aber zehn und mehre Stück Mutterkorn auf derselben Aehre entstehen, so bleiben diese, wie auch die gesunden Körner und die ganze Aehre kleiner, diese wird dann oft schwarz und bringt auch wohl kein gesundes Korn hervor.

An der Stelle eines Samenkorns entsteht, wie ich dieses stets gefunden habe, nur ein Mutterkorn, in ein und derselben Blume. Fontana [47]) will zwar zwei, drei und mehre beobachtet haben, und schliesst deshalb, da jedes Germen nur einen Samen hervorbringe, und er das Mutterkorn nicht daraus habe hervorgehen sehen, dass dasselbe kein verdorbener Samen seyn könne, sondern dass nach seiner Meinung gewisse Thierchen die Entstehung des Mutterkorns verursachten. Wie sehr ich auch der Meinung beipflichte, dass das Mutterkorn kein verdorbenes Samenkorn sey, so ist doch die ganze Theorie dieses Gelehrten nicht annehmbar. Wenn aber das richtig ist, was Rofferedo [48]) und ein Ungenannter [49])

---

47) *Novelle Letterarie. Fiorenz.* 1771. *Suppl. al Nro.* 30. *p.* 815.

48) *Rozier's Journ. de Phys. VII.* 369.

49) *Ibid.* 328. 435.

Digitized by Google

darüber angeben, so lässt sich nicht bezweifeln, dass **Fontana** eine andere fremde Krankheit des Getraides beobachtet habe. Er selbst erzählt, dass es ein gewisses falsches Mutterkorn gewesen, welches nicht mit dem zu verwechseln sey, worüber C. **Bauhin** Beobachtungen angestellt habe. Ich würde deshalb diese Meinung **Fontana's** nicht berührt haben, wenn nicht fast alle, welche vom Mutterkorn handeln, noch immer dieselbe anführen, und zwar so, als wenn zwei zu unterscheidende Arten Mutterkorn entständen [50]).

Es ist viel darüber gestritten worden, ob das Mutterkorn eine contagiöse Krankheit sey; welches aber, so viel darüber erhellt, nicht anzunehmen ist. Dass dasselbe nicht nur beim Rocken contagiös seyn solle, sondern von demselben andern Gräsern, wie *Triticum vulgare, Hordeum vulgare* u. s. w., übertragen werden könne, folgert zwar ebenfalls **Fontana** aus angestellten Versuchen; ich habe indess schon angeführt, was von dessen Ansicht, die einige auch auf das Mutterkorn anwenden, zu halten sey. **Hertwig** aber hat viele Versuche angestellt, um zu entscheiden, ob das Mutterkorn contagiös sey oder nicht, und unter andern den innern Raum der Spelzen, nach dem Abfallen der Blumen, mit dem Pulver von Mutterkorn angefüllt, aber die Samen wuchsen und reiften fort; so dass also eine contagiöse Kraft des Mutterkorns auf gesunde Samen nicht angenommen werden kann. Versuche dieser Art habe ich mit gleichem Erfolge wiederholt.

Aus mehren Versuchen, welche **Aymen**, **Read**, la

50) *Raccolta di opuscuoli fisico-medic. VIII. Fiorenze* 1775. 47-64. Handbuch der Landwirthsch. für alle Stände, veranstaltet vom ehemal. Wohlfahrts-Aussch. zu Paris. Berlin 1796. I. 321.

Digitized by Google

Hire [51]), Tessier, Duhamel [52]), Rössig [53]) und andere anstellten, geht hervor, dass das Mutterkorn in der Erde nicht keime. Ich kann dieses nach eigenen Versuchen bestätigen, denn ich sah Mutterkorn in einem feuchten Boden faulen, ohne alle vorhergegangene Keimung; auch findet man keine Spur eines Keimes in demselben.

Höchst ungewiss ist noch alles, was wir über die Ursache des ungleichen Vorkommens des Mutterkorns in verschiedenen Jahren wissen. Im Allgemeinen stimmen zwar die Meinungen der Gelehrten darin überein, dass dasselbe in feuchten, kalten und regnigten Jahren mehr vorkomme, besonders wenn nach einem regnigten Frühling keine sehr warme Witterung eintritt, als in warmen und trocknen Jahren; dass es mehr auf einem feuchten und thonigen, als auf einem trocknen und sandigen Boden entstehe; mehr an den Abhängen als in der Mitte des Ackers; mehr auf einem neuen, tieferen Acker und an Stellen, die der Sonnenwärme weniger ausgesetzt sind, als auf lange bebauten und hoch liegenden; mehr unter Sommerrocken als unter Winterfrucht, und dass es oft auf einem Ackerfelde vorkomme, wo das benachbarte keine Spur davon zeige. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass das Mutterkorn nicht nur entsteht, wenn alle diese Umstände eintreffen, sondern eben so, wenn sie auch nicht vorhanden sind, und nicht selten ereignet es sich, dass man sehr wenig Mutterkorn findet, wenn die erwähnten günstigen Verhältnisse zu dessen Wachsthum sich einstellen. Merkwürdig ist die beträchtliche Menge Mutterkorn, welche vor vielen Jahren sich zeigte; ich habe bei keinem Schriftsteller gefunden, dass eine so bedeutende

---

51) *Hist. de l'Acad. roy. des scienc.* 1710. 61.

52) *Mém. de l'Acad. roy. d. scienc.* 1748. 500.

53) Dess. ökon. phys. Abhandl. über das Mutterkorn u. s. w. Leipzig 1786.

Digitized by Google

Menge desselben je sich gezeigt habe, weder vorher noch nachher, als in einigen Gegenden Europas im Jahre 1770 u. 1771. Ueberhaupt scheint die Menge desselben schon seit einigen Jahren sehr abgenommen zu haben, welches wahrscheinlich in der verbesserten Cultur der Aecker liegt.

Bei dieser Gelegenheit werde ich die Mittel bemerken, welche Ehrhardt [54]), Read, Aymen, Tillet, Tessier, Rössig und andere angeben, um das Entstehen des Mutterkorns zu verhindern. Einige empfehlen, die Samen, ehe sie gesäet werden, in Auflösungen scharfer und kaustischer Stoffe zu tränken, als Salpeter, gebrannten Kalk, Holzasche, Seifensiederlauge, Kochsalz, verdünnte Salpetersäure, Kalkwasser; andere empfehlen durch Gräben die Aecker trokken zu legen u. s. w., und es lässt sich nicht bezweifeln, dass dieses, und vorzüglich jene scharfen Stoffe, vieles dazu beitragen, die Ursachen zu ersticken, denen das Mutterkorn seinen Ursprug verdankt, und vorzüglich um die Reproductionskraft jener Sporen zu ertödten, mit welcher, nach Decandolle, das Mutterkorn begabt seyn soll; andere, wie Aymen und Rössig, hielten auch dafür, das Getraide früh zu säen und das Land durch fleissiges Ummachen vom Unkraut zu reinigen.

II. Von der Natur und der Entstehungsart des Mutterkorns.

Ueber die Entstehung des Mutterkorns herrschen wesentlich folgende drei Ansichten. Es sey

1) eine krankhafte Metamorphose des Samens selbst.
2) Eine krankhafte Generation des Germens.
3) Eine eigenthümliche Pflanze, nämlich ein Schwamm.

---

54) *Lonicerus Kräuterbuch. Edit. Ehrhardtii. Ulm* 1777. *Append.* 8.

Digitized by Google

1) Das Mutterkorn wird für eine krankhafte Metamorphose des Samens selbst gehalten.

Schon Thalius behauptete, 1588, dass das Mutterkorn aus dem Samen selbst erzeugt werde, indem derselbe, bei häufigem Regen, eine grössere Menge Saft erzeuge als zur richtigen Ernährung des Korns nöthig sey, wodurch die Rinde aufreisse, die innere Masse vermehrt und durch die Kraft der Sonnenwärme in Mutterkorn verwandelt werde. Dieselbe Theorie finden wir auch bei C. und J. Bauhin, Löwe, Gleditsch [55], Kircheisen, Hube [56] und andern. Hanov [57] nahm dabei keinen ernährenden Saft als Ursache an, sondern einen verdorbenen.

Dem Honigthau, gewissen Nebeln und andern Dingen, mit welchen eine zu feuchte Luft verunreinigt sey, schrieben eine solche Umänderung des Samenkorns zu: Lange, Schmieder [58], Duhamel, Fagon [59], Hoyer [60], Camerarius, J. S. Trommsdorff [61], Möller, Brückmann, Müller [62], Detharding, Winckler [63] und andere. Der noch zarte Samen werde davon durchdrungen, erweicht, ausgedehnt, seine innere Substanz blosgelegt und durch eine gewisse Gährung oder Fäulniss zum Mutterkorn umge-

---

55) *Kirch. öconom. und bot. Abh. I.* 140.

56) *Der Landwirth IV.* 443.

57) *Dess. Seltenh. der Natur und Oekon. II.* 318.

58) *Miscell. Lipp. V.* 131. *Obs.* 102.

59) *Hist. de l'acad. roy. des sc.* 1710. 61.

60) *Ephem. nat. Curios. Dec. III. Ann.* 9 *et* 10. *N.* 177.

61) *M. J. S. Trommsd. Ros mellis, non res nec mellis ros, quem nuperrime in viciniae nostrae frugibus quibusdam observavere plurim. Erf.* 1699.

62) *Act. medic. Berol. Dec. II. Vol.* 6. *p.* 50.

63) *Geiger's Magaz. XVI.* 142.

Digitized by Google

ändert. Hermes [64]) hielt eine zu starke Dürre für die Ursache, durch welche die von der Pflanze ausgedünsteten Feuchtigkeiten an der Spitze der Spelzen austrockneten, dann bei warmen Regen sich auflösten, den noch zarten Samen durchdrängen und dessen Degeneration durch eine in der Substanz der Körner erregte gewisse Gährung veranlassten.

Nach Ortius [65]) und Lemonnier [66]) sollen Regen und warme feuchte Winde diese Transformation herbeiführen. Model und Gadd [67]) suchten die Ursache in einer Art Plethora des Samens, letzterer indess später in Insekten.

Bonvoisin [68]) hielt, nachdem er beobachtet hatte, dass das Mutterkorn eine schnelle Fäulniss des Fleisches bewirke, dasselbe für eine krebsartige Metamorphose der Samen. Nach Haller [69]) sollten die Samen durch eine Art Gangrän diese Verderbniss erleiden.

Vauquelin [70]) glaubte, dass die Bildung des Mutterkorns auf einer Art Fäulniss beruhe, wodurch das Stärkmehl in eine muköse und der Gluten in eine öligt fettige Materie und Ammoniak verwandelt werde, welche Theorie auch Buchner [71]), Trommsdorff und andere annehmen.

Eine Quelle mehrer irriger Ansichten begründete die Vermuthung, dass das Mutterkorn den Insekten seine Entstehung verdanke. Needham scheint der Urheber dieser Theo-

---

64) *Neue Schrift. der Gesellsch. naturf. Freunde zu Berlin. I.* 244. 1695.

65) *Leipz. Samml. St.* 23. 863.

66) *Nach Tessier a. a. O.* 25.

67) *Theses breves de morbo plant.* 1748.

68) *Gehl. N. allgem. Journ. VI.* 554.

69) *Baldinger's Magaz. für Aerzte V.* 180.

70) *Annal. de Chim. et de Phys. III.* 337.

71) *Buchner's Repert. III.* 48.

Digitized by Google

rie gewesen zu seyn; ihm folgten Münchhausen, Büffon, und wie einige wollen, auch Fontana (vergl. oben). Wenn das Mutterkorn mit Wasser eingeweicht wurde, erschienen darin nach einiger Zeit eine Menge kleiner Thierchen, wie Aelchen. Dass diese Infusorien gewesen seyn, durch die thierisch-vegetabilische Materie des Mutterkorns entstanden, lässt sich nicht läugnen. Was gegen Fontana einzuwenden ist, ist schon oben berührt worden; Needham, Münchhausen und Büffon beobachteten aber unser Mutterkorn. In diesem konnten mehre Beobachter keine Thierchen entdekken, und schon Aymen bemerkt, als er mit Hülfe des Mikroskops einige Fäserchen im Mutterkorn fand: „*Qu'il falloit être trop amateur du merveilleux, pour les juger de animaux, qu'on nommerait des anguilles.*"

Rajus [72]), Tillet, Buat [73]), Cotta [74]), Saillant [75]), Model, Parmentier [76]), Rainville, Read, Schreber [77]), Lentin, Plenck, Field [78]) u. s. w. glaubten, dass die noch zarten Samen von Insekten angebohrt würden, und auf verschiedene Weise erklärten sie nun weiter die Entstehung des Mutterkorns; entweder durch eine durch obige Ursache erregte Fäulniss und Gährung, wie Tillet; durch Beimischnng eines giftigen Saftes erregt; oder nach Read und andern den Galläpfeln ähnlich; oder durch den aus den Oeffnungen fliessenden, zum Mutterkorn erhärtendem Saft, nach Lentin. Für Insekten, welche dieses verursachten, wurden gehalten *Scarabaeus minimus L.*, *Proscarabaeus solstitialis* und

72) *Hist. plant. Lond.* 1788. *II.* 1241.

73) 74) 75) *Hist. de la soc. royal. de medic.* 1776. 304.

76) *Recreat. phys. oeconom. et chim. Paris* 1774. *II.* 391. *Rozier Journ. de phys. IV.* 144. 1774.

77) *Samml. versch. Schrift. XII.* 481. *XIV.* 354.

78) *Annals of Phil. N. S. XI.* 14.

Digitized by Google

Thripes physapus. Strehling und einige andere hielten selbst gewisse Schnecken für die Ursache.

Aus den Beobachtungen von Dodart, Tessier, Zükkert, Rössig, Virey, Re [79]), Sprengel [80]), Crome [81]), Lorinser und andere geht zwar über den Ursprung des Mutterkorns nichts Bestimmtes hervor, doch behaupten sie wesentlich, das Mutterkorn sey das Samenkorn des Roggen selbst, durch die Feuchtigkeit des Bodens und der Luft krankhaft erzeugt.

2) Das Mutterkorn wird für eine krankhafte Erzeugniss des Keimes gehalten.

Die Ansicht, dass das Mutterkorn aus dem Keim, ohne eine Dazwischenkunft, und nicht aus dem Samen sich entwickle, habe ich besonders aufgenommen, weil sie der Wahrheit näher zu kommen scheint. Nach dieser Theorie wird das Mutterkorn für eine gewisse Excrescenz des Keimes gehalten, so dass es statt des Samenkorns hervorwachse.

Aymen und Bequillet [82]) halten das Mutterkorn für nichts als eine unregelmässige Expansion des Germens. Dieselbe Theorie finden wir bei Geoffroy [83]), Bernh. v. Jussieu und Fougeron de Bondaroy [84]), welche zugleich die Meinung hegten, dass der Taubenmist auf die Entstehung des Mutterkorns mitwirke. Leveille war wesentlich auch dieser Ansicht, und glaubte, dass der Saft, dessen wir schon oben erwähnten, die Grundlage eines Schwammes sey, das Ovarium überziehe und dessen Befruchtung hin-

79) *Saggio teoretico-pratico sulle malattie delle piante. Milan.* 1817.
80) *Grundzüge der wissenschaftl. Pflanzenk. Leipz.* 1820. 371.
81) *Handb. der Naturg. für Landwirthe. Hannov.* 1810. *I. N.* 355.
82) *Dissert. sur l'Ergot ou Bled cornu. Dijon* 1761.
83) *Mem. de l'acad. roy. des sc. III.* 1711. 225.
84) *Mem. de l'acad. roy. des sc.* 1783. 101.

dere. Dieser Saft wachse in den Schwamm aus, Anfangs erblicke man darin einen schwarzen Punkt, welcher das Ovarium, dessen Leben aber nicht verlöscht, sey, sondern plötzlich vermehre sich die Masse und dehne sich zum Mutterkorn aus. Dieser Schwamm bleibe mit der Spitze des Mutterkorns verbunden; wenn er aber, was sich oft zuträgt, noch weich durch Regen abfliesse, so werde das Mutterkorn alsdann unschädlich. Er nannte diesen Schwamm daher *Sphacelia.* Dass derselbe aber nichts anders sey, als die Anhänge, die ich schon oben erwähnte, geht aus dem Ganzen hervor.

Willdenow hielt es für wahrscheinlich, dass bei Entstehung des Mutterkorns nur das Albumen des Samens wachse und ausgedehnt, die Entwicklung des Keims aber verhindert werde, und dass deshalb das Mutterkorn auch nicht keimen könne.

3) Das Mutterkorn wird für eine eigenthümliche Pflanze und zwar für einen Schwamm gehalten.

Schon unter den frühern Schriftstellern finden wir viele, welche das Mutterkorn für einen Schwamm hielten. Geoffroy bemerkt bereits, dass das Mutterkorn einem Schwamm ähnlicher sey als dem Samenkorn. Münchhausen, dessen Ansicht über den Ursprung des Mutterkorns oben angeführt wurde, glaubte auch, dass dasselbe unbezweifelt für einen Schwamm gehalten werden müsse, den er, unter dem Namen *Clavaria solida, oblonga, subulata, sulcata,* gleichsam als eine Mittelgattung zwischen *Clavaria* und *Lycoperdon* stellte. Genauer erkannte die schwammartige Natur des Mutterkorns Schrank [85]), er nannte dasselbe *Clavaria Clavus.*

Von da an bis fast zum Jahre 1815 blieb aber diese Lehre vernachlässigt, wo Decandolle nach sorgfältigen Un-

85) *Bayerische Flora II.* 571.

Digitized by Google

tersuchungen erklärte, indem er jene früheren Beobachtungen übersehen zu haben scheint, gefunden zu haben, das Mutterkorn sey eine besondere Pflanze. Decandolle beschäftigte sich nämlich damals mit der, von Tode aufgestellten, Gattung *Sclerotium* und erkannte, dass das Mutterkorn dieser zugezählt werden müsse. Er beschreibt es wie folgt:

> *Sclerotium Clavus, corniforme, cylindriacum sulco longitudinali interdum notatum, intus album extus purpureo nigrum. — Crescit aestate intra glumas graminum fere omnium et imprimis secalis cerealis, loco ovarii et extra florem cornu ad instar exsurgens.*

Dieser Ansicht sind viele Gelehrte gefolgt, unter denen ich besonders Fries nenne, der, wenn er auch nicht völlig die pilzartige Natur des Mutterkorns anzuerkennen scheint, dasselbe doch den Schwämmen zuzählt, und als ein besonderes Genus mit dem Namen *Spermoedia Clavus* bezeichnet [86]. Wenn ich nun auch der Ansicht folge, das Mutterkorn für einen Schwamm zu halten, so scheint es mir doch angemessener, dasselbe nach Fries *Spermoedia Clavus* zu nennen.

Rostkovius hielt das Mutterkorn für einen Schwamm, der, nach Art des Brandes, die Samen befalle und in Mutterkorn diese zu verändern vermöge.

---

86) Der Name *Spermoedia* ist von den griechischen Wörtern σπερμα und οιδον gebildet. Fries giebt folgende Beschreibung: *Spermoedia: varia, rotundata, entophyta, arhiza, substantia carnoso-farinacea similari, cortice concreto squamuloso, subpruinoso. Fructificatio propria nulla. — Semina graminum morbosa! — Spermoedia clavus, corniforme, cylindriacum extus subpruinosum, purpureo-nigrum, intus album.*

Digitized by Google

4) Beurtheilung vorstehender Meinungen.

Die Ansicht, dass das Mutterkorn aus dem Samenkorn entstehe, hat zu allen Zeiten, auch noch in unsern Tagen, grosses Ansehen behauptet. Aber schon die ersten Untersuchungen erregten in mir Zweifel gegen diese Ansicht. Die Substanz des Mutterkorns erscheint nämlich sogleich von der der gesunden Samenkörner gänzlich verschieden, was chemische Verſuche völlig bestätigten. Wenn nämlich eine krankhafte Metamorphose des Samens die Entstehung des Mutterkorns veranlassen sollte, so müssten dieselben Stoffe, die im gesunden Samen sich finden, auch im Mutterkorn enthalten seyn. Die gesunden Samen geben in allen Stadien des Wachsthums ihren Stärkmehlgehalt zu erkennen, wenn man sie mit einer wässrigten Auflösung von Jod in Berührung bringt; sie werden blau oder violett, wogegen das Mutterkorn ungefärbt bleibt. Diese Versuche habe ich mit demselben Erfolge sehr oft wiederholt, und mich auf der andern Seite überzeugt, dass das Mutterkorn niemals Stärkmehl enthält. Es kann daher kein umgewandelter Same seyn, sondern es müssen die Momente der ganzen Krankheit schon in dem Germen liegen.

Wenn nun meine Versuche zeigen, dass das Mutterkorn für irgend eine Excrescenz des Germens zu halten sey, so dürfte auch diese die schwammigte Natur desselben zugleich bestätigen.

Auf verschiedenen Theilen von Pflanzen entstehen Excrescenzen, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass solche auch auf dem Fruchtboden sich bilden können. Alle diese Excrescenzen aber können in zwei verschiedene Gattungen eingetheilt werden: in schwammigte und in krankhafte. Es frägt sich daher, zu welcher Reihe das Mutterkorn gehören würde?

Die Erfahrung zeigt hinreichend, dass alle schwammigte Excrescenzen, wie auch solche, die durch Insekten entstehen,

Digitized by Google

eine regelmässige und constante Form besitzen. Da nun das Mutterkorn stets in derselben unveränderlichen Form erscheint, und schon lange ausser Zweifel gesetzt worden ist, dass es ohne irgend einen Einfluss von Insekten sich bildet, so ist anzunehmen, dass es zu den schwammigten Excrescenzen gehöre. Es lässt sich zwar einwenden, dass das Mutterkorn auf verschiedenen Pflanzen eine verschiedene Grösse zeige, statt dass es vielmehr von gleicher Grösse seyn müsste, wenn es ein Schwamm wäre: — indessen das Kleine kann auch nur Kleines hervorbringen.

Die Beweise für diese Lehre hat Decandolle schon reichlich angegeben. Die Gattung *Sclerotium*, der er das Mutterkorn einordnet, beschreibt er auf folgende Art:

„*Les sclérotes sont de petites fongosités, charnues à l'interieur, arrondies, ovales ou allongées, de forme très peu constante, leur substance interne est dure, tantôt un peu charnue, tantôt presque ligneuse, toujours blanche ou blanchâtre, absolument dépourvue des veines, qui rendent la chair interne des truffes marbrée, la peau, qui recouvre cette chair est lisse dans sa jeunesse, souvent un peu ridée dans un âge avancé, ordinairement noire, quelquefois d'un pourpre foncé, rarement jaune ou blanche; cette furface est dans plusieurs especes recouverte d'une poussière particulière et de la même couleur qu'elle.*"

„Die meisten Species dieser Gattung sind Parasiten, von denen verschiedene auf lebende Pflanzen wachsen, nicht nur auf den Blättern, sondern auch auf den Früchten; daher kann auch das Germen davon befallen werden. Die Entstehung des Mutterkorns wird durch Alles begünstigt, wodurch die Feuchtigkeit sich vermehret, wie dieses bei allen Schwämmen, besonders aber bei denen der Gattung *Sclerotium*, der Fall ist. Was ausserdem Gestalt, Geruch, Farbe und Geschmack des Mutterkorns betrifft, so zeigt es auch darin mit mehren Arten *Scle-*

Digitized by Google

rotium Aehnlichkeit, besonders mit *Scl. compactum*, *Scl. stercorarium* und andern. Erwägen wir endlich die Schädlichkeit des Mutterkorns und die Natur seiner Bestandtheile, so bleibt kein Zweifel übrig, dass es nichts besitze, was der Natur eines Schwammes widersprechen sollte.“

Ich selbst finde keine Erscheinung des Mutterkorns, welche mit dieser Lehre Decandolle's nicht übereinstimmte, vielmehr liefern meine Beobachtungen neue Beweise dafür. Das Mutterkorn zeigt keine trennbare Membran; ist keine ansteckende Krankheit; wächst in wenigen Tagen, während alle krankhaften Auswüchse sich nur langsam ausbilden, und überdies zeigt es, wie ich schon als einen Hauptbeweis anführte, stets dieselbe Form.

Wir wollen noch die Zweifel untersuchen, welche man gegen diese Lehre vorgebracht hat. Virey führt an, dass die innere Substanz des Mutterkorns eine solche Aehnlichkeit mit der des gesunden Korns darbiete, dass es der Same selbst seyn müsse, obgleich krankhaft erzeugt. Physisch betrachtet kann eine solche Aehnlichkeit allerdings nicht ganz geläugnet werden, chemisch aber findet, wie die Analyse zeigt, eine so grosse Verschiedenheit Statt, dass die Unrichtigkeit dieser Ansicht sattsam daraus erhellt. Wir finden zwar an der Spitze des Mutterkorns Ueberreste der Narben; sie hängen aber in solchem Falle nur der oberen Spitze an, mittelst des ausgetrockneten Saftes. Wir wissen, dass das Mutterkorn nach vollbrachter Infloreseenz zu wachsen beginnt.

Lorinser führt an, dass eine gewisse Analogie zwischen dem Mutterkorn und der Entwicklung jener gesunden Samen Statt finde, wenn sie auf dem Acker durch Feuchtigkeit auswachsen; dieses Auswachsen rührt aber von der Entwicklung des Germens schon reifer Samen her. Keyl wirft ein, dass das Mutterkorn nur auf Pflanzen entstehe, während sie noch gedeihen, die Schwämme meistentheils aber auf solchen Pflanzen,

Digitized by Google

die schon zur Fäulniss sich hinneigen, dieses widerlegt sich hinreichend von selbst. — Von grösserem Gewichte würde die Beobachtung Tessier's seyn, der Körner erwähnt, die aus gesundem Korn und aus Mutterkorn bestanden hätten. Sollte er nicht falsch gesehen haben, und Tessier ist der einzige, der eine solche Beobachtung erzählt, so möchte der Theil, welchen er für ein gesundes Korn hielt, der Anfang gewesen seyn, welchen wir aus dem früher erwähnten Safte haben entstehen sehen.

Was aber unserer Lehre am meisten entgegen zu stehen scheint, ist die geringe Kenntniss, die wir von den Sporen des Mutterkorns besitzen. Bei vielen andern Schwämmen aber, und namentlich von verschiedenen Arten *Sclerotium*, sind die Sporen auch nicht genügend erkannt, und doch zweifelt niemand daran, dass sie Schwämme sind. Decandolle hält es für wahrscheinlich, dass das weisse Pulver, mit welchem die Oberfläche des Mutterkorns öfters bestreut erscheint, die Sporen darstelle, aus welchen sich dasselbe zu erzeugen vermöchte, indem sie bei feuchtem Boden in das Innere der Pflanze geführt würden und dort an einem geschickten Keimungsorte verbleiben.

Wie unwahrscheinlich auch letzte Hypothese mir erschien, um so mehr gab ich mir Mühe, sie durch Versuche zu prüfen. Ich brachte unter die Wurzeln, vor der Blüthe, mit dem oben bemerkten Pulver versehenes Mutterkorn, sorgte für eine mässige Befeuchtung der Erde und sah nachher Mutterkorn entstehen, während ich bei allen Individuen des Roggens in der Nachbarschaft kein Mutterkorn bemerkte. Der Roggen, mit welchem ich diesen Versuch anstellte, wuchs in einem gut cultivirten Garten, dessen Boden mässig trocken war, so dass ich zweifelte, ob er würde zur Erzeugung von Mutterkorn tauglich seyn. (Ich habe diesen Versuch im ge-

Digitized by Google

genwärtigen Sommer mit Fleiss wiederholt und wiederum dadurch Mutterkorn hervorkommen sehen).

Es scheint daher kein Zweifel mehr obzuwalten, dass das Mutterkorn für einen wahren Schwamm gehalten werden müsse. Auch aus der chemischen Analyse wird dieses deutlich erhellen. Denn wie alle Körper derselben Gattung eine gewisse chemische Uebereinstimmung zeigen, wird auch das Mutterkorn solche Eigenschaften uns darbieten, welche denen seiner Gattung analog sind.

Der Schluss, welchen wir aus dem Ganzen ziehen, ist: dass das Mutterkorn für einen Schwamm gehalten werden müsse, und ich wage diesen Schluss mit den Worten des Cicero zu bekräftigen: *nos, qui sequimur probabilia, nec ultra quem id, quod verosimile occurrerit, progredi possumus, et refellere sine pertinacia, et refelli sine iracundia, parati sumus.*

III. Von der Ursache der Erzeugung des Mutterkorns.

Alle Körper des Pflanzenreichs bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und viele dabei auch aus Stickstoff und ihre ganze chemische und physische Verschiedenheit beruht auf den Verhältnissen, in welchen diese Elemente verbunden sind. Diese Verhältnisse können leicht umgeändert werden. Eine jede Umänderung der Körper bringt aber etwas Neues hervor: naturgemäss, wenn der richtige Weg befolgt wird, der für sie bestimmt ist; unnatürlich, wenn derselbe verhindert wird. Im letztern Falle erkennt man eine Krankheit an.

Hiermit ist das Mutterkorn als eine Krankheit, und zwar als eine sporadische zu betrachten, welche durch die aussernatürliche Assimilation jener Elemente entsteht, und dieses muss wiederum seine Ursache haben.

Wenn Krankheiten der Gewächse durch äussere Ursachen

Digitized by Google

erregt werden, durch einen ungeeigneten Zustand des Bodens, durch eine schädliche Luft, parasitische Pflanzen u. s. w., so scheint es auch nicht unwahrscheinlich, dass Wärme, Kälte, eine regnigte Jahrszeit, feuchter Boden und dessen ungeeigneter Zustand, in Bezug seiner verschiedenen Bestandtheile, die zufälligen äussern Ursachen des Mutterkorns sind. So sagt Camerarius: *„eaedem causae, quae producunt sterilitatem annorum, producunt quoque copiam clavorum.“* Da aber weiter die Erfahrung lehrt, dass in Jahren, wo die genannten Ursachen, welche in der Luft liegen können, vorhanden waren, doch nur wenig Mutterkorn sich zeigte, so erhellt daraus, dass jene zufälligen Ursachen vorzüglich in einer ungeeigneten Beschaffenheit des Bodens gesucht werden müssen. Tessier bemerkt in dieser Beziehung, ich gebrauche seine eigenen Worte: *plus un terrain etoit humide, plus il y avoit d'ergot.*

Unter allen Schriftstellern finde ich nur Tessier, Willdenow und Kircheisen, welchen es gelang, mit Anwendung genannter Ursachen, Mutterkorn künstlich zu erzeugen. Willdenow und Kircheisen geben an, dass sie dasselbe durch häufiges Befeuchten des Bodens haben entstehen sehen. Diese Art Erzeugung gelang Tessier zwar nicht, er brachte aber Mutterkorn hervor, wenn er zugleich mit den Aehren den Boden befeuchtete, oder wenn er die Roggenkörner in einen frischen, aus sandigem und thonigtem Erdreich gemischten, Acker gebracht hatte. Diese Versuche sind von vielen wiederholt worden, aber ohne Erfolg; auch mir ist es nicht gelungen, dadurch Mutterkorn entstehen zu sehen. Solche widersprechende Versuche führen natürlich zu der Frage: ob die Individuen, welche in den Versuchen von Tessier, Willdenow und Kircheisen Mutterkorn hervorbrachten, nicht schon vorher zur Erzeugung desselben disponirt waren? Decandolle hat dieses vortrefflich er-

Digitized by Google

läutert, indem er das Mutterkorn für eine besondere Pflanze hält.

Aus der nicht Statt gefundenen Befruchtung des Germens können zwar verschiedene abnorme Gebilde entstehen, in Bezug auf die Entstehung des Mutterkorns scheint aber diese Ursache nicht wahrscheinlich zu seyn. Die Ansicht Willdenow's, dass das Albumen allein wachse, scheint mithin nicht zulässig, da in einem solchen Falle das Mutterkorn Amylum enthalten müsste. Die Theorie, das Mutterkorn der Wirkung der Insektenstiche zuzuschreiben, hat zwar zu seiner Zeit grosse Autoritäten für sich gehabt; aber auch schon längst sind grosse Zweifel dagegen erhoben worden. Denn Model, welcher 800 bis 900 Körner durch das Mikroskop untersuchte, konnte darin weder Insekten noch Spuren ihrer Eichen entdecken. Eben so Rössig und viele andere. Unerwartet war daher die Behauptung dieser Theorie durch Field, welcher kürzlich angab, beobachtet zu haben, nicht nur, dass das Mutterkorn durch Durchbohrung der Roggenkörner von (unbestimmten) Fliegen, sondern auch durch künstliche Einstiche in den Samen entstehe. Ich habe letzten Versuch oft angestellt, aber mit demselben verneinenden Erfolge wie Tessier und andere.

Endlich ist noch ein Versuch von Simonet anzuführen, welcher den untern Theil der Blume (ohne Zweifel den Fruchtknoten) mit einer Nadel durchstach und dennoch Mutterkorn entstehen sah. Da er hierzu aber Blüthen bestimmt hatte, in welchen der oben erwähnte Saft, der Vorläufer des Mutterkorns, schon entstanden war, so wird dadurch der Verdacht nicht entfernt, ob nicht auch ohne alles Durchstechen das Mutterkorn erzeugt seyn würde.

Wie falsch diese ganze Theorie sey, wird niemanden entgehen, der das Mutterkorn vom Anfang bis zum Ende seines Wachsthums beobachtet hat. Ich habe zwar auf Roggen-

Digitized by Google

ähren, vorzüglich auf solchen, auf welchen Mutterkorn sich entwicklen wollte, Insekten gefunden und vorzüglich häufig *Cantharis melanura*, so zwar, dass dadurch Mutterkornhaltige Aehren angezeigt wurden: aber ich bin in diesem Punkte der Meinung Hohenthal's, dass jene Insekten durch den schon oft erwähnten Saft, als eins ihrer Nahrungsmittel, herbeigelockt werden.

Dritte Abtheilung.

Diese handelt von der Wirkung des Mutterkorns auf die thierische Oekonomie, von den schädlichen Folgen, welche es auf dieselbe äussert, wie von den Heilwirkungen, welche die Aerzte davon beobachtet haben. Auch dieser Theil ist mit grossem Fleisse von Herrn Wigger's bearbeitet worden und mit der sorgfältigsten Benutzung der meisten darauf Bezug habenden Schriften. Wir übergehen diese Abtheilung hier, theils weil die darin vorkommenden Gegenstände bekannt, theils weil sie weniger die Pharmacie betreffen, daher wir zu der vierten Abtheilung übergehen, welche die chemische Untersuchung enthält, um für diese mehr Raum zu gewinnen.

d. Red.

Vierte Abtheilung.

Chemische Untersuchung des Mutterkorns.

Im Jahre 1717 stellte Daumius [87]) einige Versuche

---

87) Daumius und nicht Bruno, welcher nur die Versuche des ersten in einer Rede anführt: Gott gewidmete Gedanken über Es. XVIII. 4. 5. 6., unter genauer Ueberlegung der jetzige Zeit herumschweifenden Krampf- oder Kriebelkrankheit. Budissin 1717.

Digitized by Google

über das Mutterkorn an, nach welchen er behauptete, dass darin ein alkalisches Princip vorhanden sey. Der schädliche Ruf, in welchen das Mutterkorn mehr und mehr kam, besonders 1770 und in den folgenden Jahren, veranlasste viele Untersuchungen darüber, von denen ich nur anführen will die von Schmieder, Parmentier, Sage [88]), Bonvoisin, Read und Tessier. Diese früheren Versuche sind natürlich nach dem damaligen Zustande der Chemie höchst mangelhaft.

Tessier erhielt aus dem Mutterkorn eine extractive, gummöse, leicht sich verändernde Materie, zwei Pigmente, von denen eins in Weingeist, das andere in Wasser löslich; ein weisslichtes süssschmeckendes Oel und durch die trockne Destillation fixe und brennbare Luft, brenzlichten Spiritus und Brenzöl. Stärkmehl konnte er darin nicht auffinden.

Sage fand, dass das Mutterkorn keinen Gluten enthalte, den er als den nährenden Bestandtheil der Getraidekörner annahm.

Bonvoisin mengte das Mutterkorn mit einem gleichen Gewicht Fleisch und Wasser; nach 24 Stunden beobachtete er, dass die Mischung in Fäulniss übergegangen war, bei 15 — 18° R., und einen stinkenden Geruch ausgab; auch dass das Mutterkorn mit Weizenmehl und Wasser angerührt nicht sauer, sondern schnell faul werde. Hiernach glaubte er, schliessen zu können, dass das Mutterkorn nicht nur auf eine analoge Weise aus dem gesunden Samen entstehe, sondern auf dieselbe Weise, durch Erregung einer Gährung, auf die thierische Oekonomie wirke.

---

88) *Analyse des Bleds et experienc. propre à faire connaitre la qualité du froment et principalement du son de ce grain etc. Paris* 1776.

Digitized by Google

Die Versuche Schrader's [89]) verdienen zwar vor allen, vor ihm angestellten, unsere Aufmerksamkeit; aber er fand dadurch: Albumen, Zucker, extractive Materie, Mucus, Stärkmehl und vegetabilischen Gluten, Resultate, die von früheren und spätern Versuchen abweichen, und den Verdacht erregen, dass er vielleicht durch Feuchtigkeit ausgewachsene Roggenkörner anwandte [90]).

Eine genaue Analyse stellte Vauquelin an, so zwar, dass er seinen Nachfolgern wenig hinzuzufügen überliess. Er fand im Mutterkorn eine röthlichgelbe, in Alkohol lösliche, thranartig schmeckende Materie; eine violette, in Alkohol unlösliche Materie; eine weissliche süssschmeckende öligte Substanz; vorherrschende Säure (Phosphorsäure); eine grosse Menge leicht in Fäulniss gehender, thierisch vegetabilischer Materie; Spuren von freiem Ammoniak. Rücksichtlich der freien Säure und des freien Ammoniaks muss ein Irrthum obwalten; da er letztes bei der Destillation mit Wasser erhielt, so ist es möglich, dass es aus der Zersetzung der thierisch-vegetabilischen Materie sich gebildet hatte. Einige Versuche zeigten Vauquelin, dass die färbende Materie geschickt sey, mittelst Alaun und Weinstein, der Seide und Wolle eine röthlichgelbe Farbe zu ertheilen.

89) *Hermbstädt's Bullet. VIII.* 10.

90) Der Stärkmehlgehalt im Mutterkorn, den Schrader angiebt, ist zwar auffallend, und dürfte die aufgestellte Vermuthung begründen, doch theilen wir diese weniger, da Schrader das Mutterkorn gewiss kannte; vielleicht war aber das, welches er anwandte, mit bemerkten ausgewachsenen Körnern vermengt. Es lässt sich indess nichts Bestimmtes darüber sagen, da an dem a. O. in *Hermbstädt's Bullet.* keine Beschreibung des angewendeten Mutterkorns sich findet, sondern nur das summarische Resultat der Analyse.
d. Red.

Digitized by Google

Auch untersuchte er mehre Arten von *Sclerotium*, um zu sehn, ob diese einige Analogie mit dem Mutterkorn darböten. Die Versuche mit *Sclerotium stercorarium* schienen dieses aber nicht zu bestätigen, weshalb er glaubte, dass die Bestandtheile des Roggens in die des Mutterkorns umgewandelt würden.

Pettenkofer [91]) fand fast dieselben Bestandtheile wie Vauquelin. Nämlich: thierisch vegetabilische Materie, die den Hauptbestandtheil ausmachte; fettige Substanz; phosphorsaure Salze; Farbestoff, und vielleicht auch Essigsäure. Letztere war wahrscheinlich durch die Analyse entstanden, da Pettenkofer das Mutterkorn mit concentrirter Schwefelsäure vermischte, und nachher der Geruch Essigsäure anzeigte. In dem geistigen Extracte des Mutterkorns bemerkte Pettenkofer [92]) nach einiger Zeit kleine kubische Krystalle, die er geneigt war, für phosphorsaures Morphium (!) zu halten, da dieses ebenfalls kubische Krystalle bilde, und nach dem Verkohlen eine voluminöse saure Kohle zurücklasse, und weil das Mutterkorn auf die thierische Oekonomie schädlich wirke. Aus dem mit Wasser und Weingeist erschöpften Rückstande des Mutterkorns erhielt Pettenkofer durch Einäschern mit Kali und fernere Behandlung Blausäure, die, wie leicht einzusehen, ein Produkt der Operation ist, da das Mutterkorn azotisirte Substanz enthält.

Keyl hat die einzelnen Bestandtheile des Mutterkorns genau untersucht. Er fand darin: fettes Oel; braune, eigenthümlich riechende, fette Materie; in Wasser lösliche, gummöse, extractive Substanz; in Wasser und Weingeist löslichen Extractivstoff;

---

91) *Buchner's Repert. III.* 65.

92) *a. a. O. IV.* 51.

Digitized by Google

thierische vegetabilische Materie (Gluten); in Wasser lösliche, färbende Materie.

In der *Pharmacop. Batava* (*Lips.* 1824. *II.* 215) findet sich, ohne Angabe des Verfassers, das Resultat einer Analyse des Mutterkorns angegeben, die aber gänzlich falsch zu seyn scheint. Aus 4 Unzen Mutterkorn sollten nämlich erhalten seyn: Stärkmehl 2 Unzen 2 Drachmen 29 Gran, zuckrigte und extractive (*saponacea*) Materie 2 Drachmen 45 Gran; Schleim und Gummi 3 Drachmen 57 Gran; Eiweiss 27 Gran; Gluten und Faserreste 4 Drachmen und 18 Gran.

Kürzlich hat auch Winckler [93]) eine Analyse angestellt und gefunden: In Alkohol und Aether lösliches, unangenehm riechendes und bitterlich brenzlicht schmeckendes Weichharz 1; Essigsäure 0,5; Gluten 1,5; Osmazom 5; fettes Oel 28; röthliche, braune, eckelhaft süsslicht riechende und schmeckende scharfe Materie; Weichharz; rothes färbendes Princip; eigenthümliche scharfe extractive Materie; Chlorophyll und einige Salze enthaltend 29; Ammoniaksalz mit betäubendem Geruch 13; unlöslichen Rückstand 46. Diesen Rückstand hielt er für ein eigenthümliches verändertes Stärkmehl. In der Asche des Mutterkorns fand er kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Natron und Spuren von Eisen. Diese Analyse weicht von den übrigen ganz ab.

Robert schloss aus einigen Versuchen, dass das Mutterkorn Blausäure enthalte. Es ist einleuchtend, dass es von grosser Wichtigkeit seyn muss, zu wissen, ob das Mutterkorn Blausäure enthalte; ihr Vorhandenseyn kann aber nicht eher an-

93) *Geiger's Magaz. XVI.; Brandes Archiv XXVI.* 148.

Digitized by Google

genommen werden, bis sie durch glaubhafte Versuche nachgewiesen ist. Nach denen, die ich unten anführen werde, halte ich mich überzeugt, dass das Mutterkorn keine Blausäure enthalte. Robert macerirte drei Tage lang das Mutterkorn mit Wasser, versetzte die abgesonderte Flüssigkeit mit Ammoniak und dann mit schwefelsaurem Eisen und erhielt dadurch einen reichlichen blauen Niederschlag, den er für Berlinerblau ansah. Das über Mutterkorn destillirte Wasser, auf dieselbe Weise behandelt, lieferte ihm ein gleiches Resultat. Hierauf hielt sich Robert überzeugt, dass das Mutterkorn nicht nur Blausäure, sondern das darüber destillirte Wasser selbst mehr Blausäure enthalte, als das concentrirte Bittermandelwasser. Würde Robert auf die Weise, wie er verfuhr, reines Wasser behandelt haben, so hätte er darin ebenfalls nach seiner Art Blausäure gefunden [94]).

II.

Von mir angestellte chemische Versuche.

1. Vorläufige Versuche.

a) Wird gepulvertes Mutterkorn mit Wasser übergossen, so entsteht eine schlüpfrige, nicht klebrichte, röthlich graue Flüssigkeit, die mit Jodauflösung keine violette oder braune Färbung zeigte. Bei 18 — 20° R. fängt diese Masse an, innerhalb 24 Stunden, in Fäulniss überzugehen und einen unerträglichen Geruch nach faulenden thierischen Stoffen auszustossen.

b) Wurde der von der Rindenhülle befreiete, innere weisse Theil der Masse mit wässrigter Jodauflösung übergossen, so zeigte sich ebenfalls weder eine violette noch blaue Farbe.

---

94) Vergleiche die damit übereinstimmenden Bemerkungen in B. XXV. S. 53. des Archivs, bei Gelegenheit der Mittheilung der Versuche von Herrn Dr. Robert. d. Red.

Digitized by Google

Ich habe auch schon oben bemerkt, dass ich in keiner Lebensepoche des Mutterkorns die Bildung von Stärkmehl wahrgenommen habe.

c) Durch starkes Schütteln des Mutterkorns mit Wasser entsteht eine Emulsion, die weder durch wiederholtes Filtriren noch durch 48stündige Ruhe sich aufhellt. Durch Erhitzen aber vereinigen sich die darin suspendirten Stoffe zu niederfallenden Flocken, welche, getrocknet und zwischen den Fingern gepresst, eine fettige Substanz erkennen lassen. Die von den Flocken gesonderte helle Flüssigkeit besass eine violett rothe Farbe, röthete Lackmuspapier und wurde durch Chlor entfärbt.

d) Weder das Sediment noch die Emulsion selbst liessen durch Jod Stärkmehlgehalt erkennen. Es ist mithin gewiss, dass das Mutterkorn keine Spur Stärkmehl enthält.

e) Einer Flamme genähert, entzündet sich das Mutterkorn und verbrennt langsam. Durch die trockne Destillation erhält man:

1) eine Menge rothbraunes Brenzöl, welches schnell zu einer butterähnlichen Consistenz erhärtet;

2) eine rothbraune, brenzlicht riechende, Lackmus schwach röthende Flüssigkeit, die Ammoniak, wahrscheinlich mit brenzlichter Essigsäure verbunden, Wasser und etwas brenzlichtes Oel enthält;

3) eine Menge Gase, das zuerst aus Kohlensäure und Kohlenoxydgas und dann aus ölbildendem Kohlenwasserstoffgas besteht, und zwar letztes in solcher Menge, dass das Mutterkorn zur Bereitung derselben dienen könnte, wenn es nicht ganz rein verlangt wird;

4) rückbleibende Kohle, die zwar die Gestalt des Mutterkorns behält, aber bis zum dritten Theil des Volums desselben zusammengesunken ist.

f) Um zu prüfen, ob diese Kohle Stickstoff enthalte, wurde

Digitized by Google

dieselbe mit Kali in einem Platintiegel geglühet und nachher der Rückstand, nach bekannter Weise mit Eisensalz-Säure u. s. w., auf Blausäure geprüft, und eine ziemliche Menge Berlinerblau erhalten.

g) Es war noch zu bestimmen übrig, ob im Mutterkorn Blausäure befindlich sey. Keyl hat zwar durch seine Versuche diese Vermuthung schon beschränkt, da aber diese nicht allen Anforderungen zu entsprechen scheinen, so habe ich dieselben nochmals genau wiederholt.

Ueber 500 Grammen gepulvertes Mutterkorn, mit der nöthigen Menge Wasser übergossen, wurden 500 Grammen Wasser abdestillirt. Das Destillat war klar, bis auf einige Flocken, die aber, der geringen Menge wegen, nicht gesammelt werden konnten. Es roch eigenthümlich eckelhaft, dem Mutterkorn ähnlich, und schmeckte auch eigenthümlich eckelhaft. Schwach geröthetes Lackmuspapier wurde davon wieder blau. Essigsaures Bleioxydul, salpetersaures Quecksilberoxydul und Aetzsublimat brachten darin geringe weisse Niederschläge hervor; salpetersaures Silber eine schmutzige Trübung und nach 24 Stunden einen geringen Niederschlag. Ich setzte dem Destillate einige Tropfen einer Auflösung von schwefelsaurem Eisen hinzu, darauf so viel kohlensaures Kali als die Fällung des Eisens erforderte. Dieser Niederschlag wurde aber durch Salzsäure völlig wieder aufgelöst. Ich habe diesen Versuch mehrmals und auf abgeänderte Weise wiederholt, unter Anwendung von kaustischem Ammoniak, statt kohlensaures Kali, Eisenoxydul u. s. w.; aber stets dasselbe Resultat erhalten.

Da das Mutterkorn schon freie Phosphorsäure enthält, so schien es natürlich unnöthig, den Versuch der Destillation unter Zusatz von Schwefelsäure zu wiederholen.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass das Mutterkorn **keine Spur Blausäure** enthalte; vielleicht aber etwas

freies Ammoniak; doch lässt sich aus den mit dem destillirten Wasser angestellten Versuchen nichts Bestimmtes darüber ableiten, und es scheint dieses Ammoniak von einer Zersetzung der thierisch-vegetabilischen Materie herzurühren.

h) Wird das Mutterkorn mit wenig Wasser befeuchtet, erwärmt und gepresst, so giebt es eine grosse Menge eines fetten Oels.

Das Mutterkorn enthält mithin nach diesen Versuchen besonders viel fettes Oel, eine thierisch-vegetabilische Materie, die so sehr zur Zersetzung geneigt ist, dass sich schon bei der Destillation mit Wasser Ammoniak daraus erzeugt; färbende Materie; aber weder Stärkmehl noch Blausäure.

2) Quantitative Analyse.

A.

a) 100 Grammen Mutterkorn, bei 40° R. getrocknet, im Platintiegel gebrannt, gaben 18 Gran Kohle, die einen schwarzen und schmutzig braunen Rückstand hinterliess, der aber dem Feuer sehr widerstand, so dass er wiederholt mit Wasser ausgelaugt und wieder geglüht wurde. Die erhaltenen Flüssigkeiten reagirten stark sauer. Die wässrigte Auflösung war trübe und wurde weder durch Filtriren noch Absetzen klar; ich vermischte sie mit dem letzten Aschenrückstande und einigen Tropfen Salpetersäure, und rauchte bis zur Trockne ab, worauf eine weisse Masse zurückblieb, die 4,8537 Grm. betrug. Wasser nahm hiervon 4,4221 Grm. auf. Die Auflösung war wasserhell und reagirte sauer; wurde durch kaustisches und kohlensaures Alkali, Mineralsäuren und Schwefelwasserstoffwasser nicht getrübt; Weinsteinsäure und salzsaures Platin zeigten Kali darin an; salpetersaures Silber gab einen reichlichen, in Salpetersäure fast völlig auflöslichen Niederschlag; essigsaures Blei, salzsaurer Baryt und salpetersaures Queck-

silberoxydul gaben in Salpetersäure völlig auflösliche Niederschläge. Die aus dem Aschensalz aufgenommene Materie war demnach saures phosphorsaures Kali [95]). Der ungelöst gebliebene Theil 0,4316 Grm. bestand aus 0,1394 Grm. Kieselerde, und 0,2922 Grm. phosphorsauren Kalk mit Spuren von Eisen.

B.

a) 100 Grammen, bei 90° R. getrockneten und fein gepülverten Mutterkorns wurden einigemal mit der hinreichenden Menge Wasser geschüttelt, und durch öfteres Filtriren die Emulsion möglichst rein erhalten. Durch Erwärmen schieden sich daraus ab, 1,4600 Grm. weisser Flocken, welche die Eigenschaften des Pflanzeneiweiss besassen.

C.

a) 224 Grammen bei 40° R. getrockneten und fein gepülverten Mutterkorns wurden 48 Stunden lang mit 400 Grammen Aether macerirt. Die erhaltene weingelbe Tinctur liess nach Verdunsten eine Menge eines fetten Oels zurück. Die Ausziehung wurde bis zur Erschöpfung des Rückstandes wiederholt.

Das Oel wurde durch Erwärmen und mit Hülfe der Luftpumpe, um zu grosse Wirkung der Wärme zu vermeiden, von allem Aether befreit. Es wog 82,4410 Grm. Es war grünlich braun, und nach 48 Stunden hatte sich eine Menge kleiner weisser Krystalle darin abgeschieden. Durch Behandeln mit

---

95) Winckler scheint sich geirrt zu haben, wenn er nach den Reactionen mit salpetersaurem Silber und salzsaurem Baryt auf basisch kohlensaures, schwefelsaures und salzsaures Natron schloss. Wenn er mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag erhielt, so lässt sich nicht bezweifeln, dass sich bei seinem Versuche Pyrophosphorsäure gebildet habe.

Digitized by Google

Alkohol blieb das Oel im reinen Zustande zurück, ungefärbt, und wog noch 78,4014 Gram. In 100 Mutterkorn sind mithin 35,006 desselben Oels enthalten.

Dieses Oel ist dickflüssig, wie Ricinusöl, fast ungefärbt, riecht etwas ranzig fettig, ist fast geschmacklos, milde wie Fett; sein spec. Gewicht = 0,92185 bei 6,5° R. Es zeichnet sich dadurch besonders aus, dass es in Aether in allen Verhältnissen löslich ist. Absoluter Alkohol und Alkohol von 90 p. C. nehmen in der Kälte keine merkliche Menge davon auf, in der Siedhitze lösen sie dasselbe aber ohne Rückstand völlig auf, obwohl eine grosse Menge Alkohol dazu erfordert wird; beim Erkalten scheidet sich das Aufgelöste wieder ab. Bei 0° R. fängt es an zu erstarren, völlig fest wird es aber nur bei — 25 bis — 30° R. Ich habe vergebens versucht, dieses Oel mit kaustischem Kali zu verbinden; wenn es mit Aetzlauge selbst 6 — 8 Tage lang gekocht wurde, schwamm der grösste Theil des Oels noch unveränderlich oben auf; die davon gesonderte Flüssigkeit wurde jedoch durch Säuren schwach getrübt. Die geringe Menge, welche das Kali aufgenommen hatte, gehören der zweiten fetten Materie an, worüber weiter unten. Mit Aetzammoniakflüssigkeit bildet dieses Oel ein Liniment. Verdünnte Schwefelsäure greift das Oel nicht an; durch concentrirte aber wird es in eine schwarze Masse verwandelt, unter Entwicklung von schweflichter Säure. Beim Erhitzen in einer Glasröhre widersteht es sehr der Zersetzung, fängt an zu kochen, verwandelt sich, anfangs durch die Wärme nicht merklich verändert, in sehr saure Dämpfe, den Geruch ähnlicher fetter Oele verbreitend, zuletzt bleibt eine geringe Menge Kohle zurück, die im Feuer völlig verzehrt wird.

Dieses Oel dürfte also für ein eigenthümliches zu halten und mit einem besondern Beinamen zu bezeichnen seyn.

b) Die alkoholische Auflösung, welche die von dem Oele

Digitized by Google

geschiedenen 4,0396 Grm. enthielt, war braunroth und wurde zur Extractconsistenz verdunstet. Durch Behandeln dieser Materie mit Alkohol von 90 p. C. in der Wärme, schieden sich aus der Auflösung beim Erkalten zwei Substanzen ab, von denen die eine stets zu Boden sank, die andere aber in dünnen Blättchen in der Flüssigkeit schwamm. Durch Abgiessen und Filtriren wurden beide von der Flüssigkeit getrennt. Das Gewicht der ersten Substanz betrug 2,342 Gram. 100 Mutterkorn enthalten folglich 1,0456. Diese Substanz war ein dickes fettes Oel, von rothbrauner Farbe, welche Farbe demselben, vielleicht von einem Pigmente, so fest anhing, dass weder Wasser noch Alkohol und Aether eine Veränderung darin hervorbrachten. Wegen der geringen Menge konnte ich dieses Oel nicht untersuchen [96]).

c) Die zweite Substanz wog 1,6976 Gram., auf 100 Mutterkorn folglich 0,7578 Gram. Sie bildete farblose, glänzende, wachsartig riechende, in kochendem Alkohol völlig auflösliche,

96) Nach später angestellten Beobachtungen aber muss ich schliessen, dass dieses Oel von dem vorhergehenden ganz verschieden sey. Es bildet nämlich durch Verdunsten der Auflösung in Aether Krystalle, welche den Wänden des Glases sehr fest anhängen, und schwierig von dem andern nicht krystallisirten und noch braunroth gefärbten Theile sich trennen lassen. Sie sind sternförmig gruppirt, weiss, sehr weich. Die Krystalle, welche ich früher in dem noch nicht gereinigten Oele beobachtete, waren ohne Zweifel diese fettige Materie und nicht Cerin, wie ich zuerst vermuthete. Diese fettige Materie löst sich in Alkohol leicht auf und verbindet sich mit kaustischem Alkali. Diese Verbindung wird durch Säuren zersetzt und die Flüssigkeit dadurch so getrübt, dass sie weder durch Filtriren noch durch Absetzen sich wieder völlig aufhellt. Ich glaube diese Materie eingenthümliche weisse, sehr weiche, krystallisirbare fettige Materie nennen zu können.

Digitized by Google

beim Erkalten sich wieder ausscheidende, auf dem Papiere in der Wärme wie Wachs sich verhaltende, in Aether und in Terpentinöl, mit Hülfe der Wärme, auflösliche Blättchen. Aetzende Ammoniakflüssigkeit wirkte nicht darauf; kaustisches Kali löste sie schwierig, Säuren schieden das Aufgelöste wieder ab. Diese Substanz hat mithin die Eigenschaften des Cerins.

D.

a) Der nach der Behandlnng mit Aether rückständige Theil des Mutterkorns, 141,5590 Gram., wurde der Behandlung mit kochendem Alkohol unterworfen. Durch Verdunsten der Auszüge wurde ein 23,6636 Gram. wiegendes, röthlichbraunes Extract erhalten. Dieses war nicht homogen, sondern körnigt, trocknete aber nicht aus. In Wasser löste es sich zum grössten Theil auf. Der unaufgelöst gebliebene Theil wog 2,7924 Gram. In 100 Mutterkorn finden sich demnach 1,2466 dieser Substanz. Sie zeigte folgende Eigenschaften:

Sie bildete ein braunrothes, besonders beim Erwärmen eigenthümlich riechendes, widerlich aromatisch, etwas scharf bitterlich schmeckendes Pulver, so zwar, dass man schliessen konnte, das Mutterkorn verdanke dieser Substanz seine Kräfte. Dieses Pulver reagirte weder sauer noch alkalisch. Es war in Wasser und Aether unlöslich. Alkohol löste dasselbe leicht auf; die Auflösung war rothbraun, wurde durch Wasser ähnlich getrübt, durch Chlorwasser entfärbt, so dass sie weiss getrübt erschien. Verdünnte Schwefelsäure wirkte zwar nicht darauf, concentrirte aber bildete damit eine rothbraune Auflösung, welche durch Wasser einen graubraunen Niederschlag gab. Kohlensaure Alkalien nahmen das Pulver nicht auf, wohl aber kaustisches Kali; verdünnte Schwefelsäure schied es aus dieser Auflösung wieder ab.

Digitized by Google

Auch von Essigsäure wurde diese Substanz aufgenommen; Wasser und verdünnte Schwefelsäure brachten aber graubraune Niederschläge darin hervor. Durch Erwärmen mit Salpetersäure wurde sie zerstört; es bildete sich eine gelbe Auflösung, ohne merkliche Menge von Oxalsäure und Milchzuckersäure. In der Hitze wird dieses Pulver nicht flüssig, sondern sogleich verbrannt, unter Ausstossen eines eigenthümlichen Geruchs; die zurückbleibende Kohle wird bis zu einem geringen Aschenrückstande vom Feuer verzehrt.

Dieses Pulver kömmt am meisten mit dem Chinaroth überein; durch den Geruch und Geschmack aber unterscheidet es sich merklich davon, und auch dadurch, dass es in der Wärme nicht weich wird. Ich wage es daher, für diese Substanz den Namen Ergotin vorzuschlagen.

b) Die in Wasser aufgelöste Substanz wog 20,8712 Gram.; auf 100 Mutterkorn mithin 9,3175. Sie war weich, einem Extract ähnlich, liess sich nicht austrocknen, denn wenn sie lange der Verdunstungswärme unterworfen wurde, schien sie eine Zersetzung zu erleiden. Sie ist röthbraun, besitzt einen eigenthümlichen etwas bittern narkotischen Geschmack und einem dem Osmazom nicht unähnlichen Geruch. Aether, mit diesem Extracte übergossen, nahm eine röthlichbraune Farbe an, ohne merklich etwas aufzulösen; Alkohol und Wasser lösten dasselbe leicht auf; die Auflösung reagirte schwach sauer. Aetzkali, Ammoniak, kohlensaure Alkalien, Schwefel-, Salz-, Salpetersäure, Kalkwasser, Jod, Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, salzsaurer Baryt und salpetersaures Silber brachten keine bemerkenswerthe Veränderungen hervor. Essigsaures Blei und salpetersaures Quecksilberoxyd gaben graubraune, in Salpetersäure lösliche Niederschläge; Galläpfeltinctur bewirkte einen schmutzig braunen Bodensatz, Chlorwasser Entfärbung und weisslichte Trübung. Salpetersäure zerstörte dieses Extract

in der Wärme, es bildete sich eine gelbe Auflösung, die Oxalsäure enthielt. In der Hitze wurde das Extract weich, brannte mit Flamme unter Ausstossung eines Geruchs nach geröstetem Weissbrod und Hinterlassung einer Kohle, die ohne merklichen Rückstand verzehrt wurde.

Wegen der grossen Aehnlichkeit mit dem thierischen Osmazom möchte ich diese Materie **Pflanzen-Osmazom** nennen [97].

---

97) Später habe ich über diese Substanz noch folgende Erfahrungen gemacht. Sie hatte mehre Monate ruhig gestanden, als ich darin einzelne Krystalle bemerkte. Um diese näher zu untersuchen, stellte ich noch einen Theil des obigen Stoffs aus dem Mutterkorn dar, und fand ebenfalls nach einiger Zeit darin Krystalle, die sich nur durch Auflösen oder durch Pressen zwischen Papier, welches das Osmazom einsog, absondern liessen. Die noch unreinen Krystalle wurden in Alkohol aufgelöst und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Die Menge derselben liess sich auf 1,5530 p. C. des Mutterkorns schätzen.

Diese Krystalle sind vielleicht dieselben kubischen Krystalle, welche Pettenkofer in der spirituösen Auflösung des Mutterkorns entstehen sah und die er für phosphorsaures Morphium hielt; dass diese Meinung über die Natur dieser Krystalle aber gänzlich zu verwerfen, und dass diejenigen, welche ich erhielt, Zucker sind, wird das folgende Verhalten beweisen.

Diese Krystalle sind weiss; fest; durchsichtig; schiefe vierseitige, an beiden Enden zweiflächig zugespitzte Prismen, die Zuspitzungsflächen auf die Seitenkanten der stumpfen Winkel aufgesetzt; geruchlos und schmecken süss; in Wasser und Alkohol leichtlöslich; in Aether unlöslich; reagirten weder alkalisch noch sauer; die wässrigte Auflösung derselben wurde durch Alkalien, Säuren, Galläpfeltinctur, oxalsaures Kali, phosphorsaures Natron, Eisen-, Kupfer-, Quecksilber, Silber- und Bleisalze nicht merklich verändert.

E.

a) Der in Alkohol ungelöste Rückstand des Mutterkorns, 117,8954 Grammen, wurde mit Wasser ausgekocht. Die zur Trockne verdampften Auszüge gaben ein Extract, welches 15,1133 Gramm. wog, auf 100 Mutterkorn also 6,7470 p. Ct. Dieses Extract enthielt zugleich den ganzen Gehalt des Mutterkorns an saurem phosphorsauren Kali, nach Abzug dessen

Durch Salpetersäure wurde sie in der Wärme in Oxalsäure verändert. In der Hitze wurden die Krystalle flüssig, schwärzten sich, nach geröstetem Zucker riechend, der Flamme genähert sich entzündend, viel Kohle hinterlassend, die im Feuer völlig verzehrt wurde. In einer Glasröhre erhitzt, stiessen sie sehr saure Dämpfe aus und hinterliessen Kohle. Bemerkenswerth ist, dass die wässrige Auflösung dieser Krystalle, mit essigsaurem oder schwefelsaurem Kupfer gekocht, das Kupferoxyd dieser Salze nicht reducirte, wie es bei einigen Zuckerarten der Fall ist.

Aus diesen Versuchen erhellet, dass diese Krystalle für einen dem Mutterkorn eigenthümlichen Zucker zu halten sind, welchen ich daher Mutterkornzucker (*Saccharum spermediae*) nennen werde. In den Getraidekörnern kömmt zwar auch Zucker vor, aber eine andere Varietät, der sogenannte Schleimzucker. Andere Zuckerarten, wie Rohrzucker, Schwammzucker, Milchzucker, Mannazucker u. s. w. können nicht mit dem Mutterkornzukker verwechselt werden, da sie sich durch äussere wie durch chemische Eigenschaften davon unterscheiden.

Uebrigens geht hieraus ein neuer Beweis hervor, dass das Mutterkorn zu den Schwämmen gehört, da in diesen sowohl Vauquelin als Braconnot eine eigenthümliche Zuckerart fanden, die sie Schwammzucker nannten, der unser Mutterkornzucker zwar sehr ähnlich ist, sich aber dadurch unterscheidet, dass der Schwammzucker in langen vierseitigen Prismen mit quadratischer Basis, oder in sehr feinen seidenartigen Nadeln krystallisirt. (*Annales de Chim. LXXIX.* 265, *LXXX.* 272, *LXXXV.* 5, *LXXXVII.* 237).

Digitized by Google

bereits oben zu 4,4221 g bestimmten Menge, noch 2,3250 p. C. für die andern Bestandtheile dieses Extracts übrig bleiben.

Diese Masse war zerreiblich, schmutzigbraun, geruchlos, in Alkohol und Aether unlöslich. Die wässrigte Auflösung hat eine intensive rothe Farbe, wie der frische Saft der schwarzen sauren Kirschen, röthet schwach Lackmus, und gab durch Verdunsten ein braunes Extract, in welchem viele weisse prismatische Krystalle, ohne Zweifel das saure phosphorsaure Kali, erschienen. Durch Salpetersäure wurde diese Substanz in der Hitze zerstört, ob sich aber Oxalsäure oder Milchzuckersäure gebildet habe, liess sich wegen der vorhandenen Phosphorsäure nicht gut bestimmen. In der Hitze wurde dieses Extract weich, und es brannte unter Entwicklung eines Geruchs nach geröstetem Brode, mit Hinterlassung einer Asche, die sich fast wie die des Mutterkorns selbst verhielt.

Gegen Reagentien zeigte die wässrigte Auflösung dieser Substanz nachfolgendes Verhalten: Aetzende und kohlensaure Alkalien, Säuren und Jod brachten, die Farbe abgerechnet, keine merkliche Veränderungen darin hervor; Chlorwasser völlige Entfärbung und weisse Trübung; Galläpfelaufguss einige graue Flocken; Kalkwasser, Eisensalze, salzsaurer Baryt, salzsaures Quecksilberoxyd, essigsaures Blei weisse, in Salpetersäure völlig auflösliche Niederschläge. Die Farbe der Auflösung wurde dabei mehr oder weniger verändert; durch essigsaures Blei z. B. wurde sie fast gänzlich entfärbt, durch Zusatz von Salpetersäure aber wurde, mit Auflösung des Präcipitats, die Farbe wieder hergestellt. Salpetersaures Silber, Weinsteinsäure und salzsaures Platinoxyd zeigten die Gegenwart des phosphorsauren Kali an.

Nach diesen Versuchen dürfte die geprüfte Materie, ausser dem sauren phosphorsauren Kali, enthalten: e i n e g u m m i g t e e x t r a c t i v e, m i t e i n e m b l u t r o t h e n a z o t i s i r t e n F a r b e s t o f f e v e r b u n d e n e, S u b s t a n z.

Digitized by Google

F.

a) Die noch rückständige Masse des Mutterkorns musste nun noch 102,7821 Gram. betragen. Bei 30° R. getrocknet fand ich ihr Gewicht 107,6945 Gram., wovon noch das Eiweiss in B a und die Kieselerde und der phosphorsaure Kalk aus A abzuziehen sind, wornach für die wahre Menge der Substanz 103,4571 Gram. übrig bleiben; auf 100 Mutterkorn folglich 46,1862 Gram. Ich habe vergebens versucht, diese Materie in noch mehre andere zu zerlegen, daher ich sie für das Substrat des Mutterkorns ansehe. Diese Substanz besitzt folgende Eigenschaften:

Sie bildet eine pulvrigte, fast geruch- und geschmacklose röthlichgraue Masse; sie löst sich in Aetzkalilauge auf, die Auflösung ist blutroth, Säure bringen darin einen grauen Niederschlag hervor. Ammoniakflüssigkeit färbt sich mit dieser Materie zwar roth, nimmt sie aber nicht auf. Schwefelsäure scheint zwar eine kleine Quantitat davon aufzulösen, denn sie nimmt nach Kochen eine röthliche Farbe an, durch Sättigung mit Kali wird aber nichts daraus abgeschieden. Durch Erhitzen mit Salpetersäure löst sich diese Materie unter gänzlicher Zersetzung auf; es entsteht eine gelbe Auflösung, in welcher einige fettähnliche Flocken schwimmen. In der Hitze verbrennt sie leicht, unter Entwicklung eines Geruchs nach brennendem Brode und Hinterlassung einer Kohle, die eingeäschert Kieselerde und phosphorsauren Kalk giebt. Wird diese Materie mit Salzsäure gekocht, so bildet sie eine schwarze gelatinöse Masse. Wird sie mit Wasser befeuchtet, so geht sie leicht in Fäulniss.

Es erhellt aus diesen Versuchen, dass die geprüfte Materie am meisten mit dem Fungin übereinkomme und als schwammartige Materie bezeichnet werden kann.

Digitized by Google

Nach dieser Analyse enthalten 100 Theile Mutterkorn:

Eigenthümliches, weisses fettes Oel (C a)	35,0006
Eigenthümliche weisse krystallisirbare sehr weiche fettige Materie (C b) . .	1,0456
Cerin (C c)	0,7578
Schwammartige Materie (F a) . . .	46,1862
Ergotin (D a)	1,2466
Vegetabilisches Osmazom (D b) . . .	7,7645
Schwammzucker (D b)	1,5530
Extractive gummigte, mit einem blutrothen azotisirten Farbestoffe verbundene, Materie (E a)	2,3250
Vegetabilisches Eiweiss (B a)	1,4600
Saures phosphorsaures Kali	4,4221
Phosphorsauren Kalk, mit Spuren von Eisen verbunden	0,2922
Kieselerde	0,1394
	102,1930.

Merkwürdig ist die grosse Menge fettes Oel, die sich im Mutterkorn findet, welches, so viel ich weiss, in den Getraidekörnern nicht vorkömmt. Das Mutterkorn schliesst allerdings Substanzen ein, die bedeutend unsere Aufmerksamkeit erregen, wenn wir dasselbe aus dem Roggen, einer so unschädlichen und höchst nützlichen Pflanze, entstanden betrachten, was uns sogleich bei der Vergleichung der Bestandtheile beider auffallen muss.

Die Erfahrung zeigt, dass das wässrigte Dekokt des Mutterkorns die medicinischen Kräfte desselben besitze: wenn dieses so ist, so können die wohlthätigen Wirkungen desselben nur dem Osmazom zugeschrieben werden; denn wie meine Untersuchung zeigt, wird nur dieses und die extractive gummöse Materie, nebst dem phosphorsaurem Kali,

durch Wasser ausgezogen. Die gummöse extractive Materie, die geschmacklos und geruchlos ist, dürfte zu der Wirksamkeit nichts beitragen. Die schädlichen Wirkungen scheinen dem Ergotin zugeschrieben werden zu müssen, welches fernere Versuche ergeben werden.

Es bleibt noch übrig, die Analyse des Mutterkorns mit der eines Schwammes zu vergleichen. Ich wähle dazu diejenige, welche kürzlich Dulong [98]) über *Uredo zeae maydis* bekannt gemacht hat. Er fand darin:

eine dem Fungin ähnliche Materie;
Osmazomähnliche Substanz;
in Wasser, nicht in Alkohol lösliche Substanz;
fette Materie;
etwas Wachs;
braunen Farbestoff;
eine merkliche phosphorsaures Kali u. s. w.

Die drei ersten Substanzen enthielten sämmtlich Azot, wodurch die Analogie der von mir im Mutterkorn gefundenen ähnlich bemerkten Substanzen, in welchen ich, wie im Ergotin, ebenfalls viel Stickstoff fand, noch vermehrt wird.

Das Osmazom, welches ich aus dem Mutterkorn erhalten habe, ist eine Materie, die mit dem thierischen Osmazom am meisten übereinstimmt; denn unter allen, aus den verschiedensten Pflanzen dargestellten, sogenannten extractiven Materien, finde ich keine, deren Eigenschaften, denen der von mir vegetabilisches Osmazom genannten Materie völlig gleichen, bis auf diejenige, welche Vauquelin und Braconnot in einigen Schwämmen, *Agaricus campestris*, *A. bulbosus*, *A. muscarius*, *A. theogalus* und *Boletus Juglandi* fanden, und die sie ebenfalls Osmazom nannten.

Dieses eigenthümliche Osmazom scheint daher geeignet,

---

98) *Journ. de Pharmac. XIV.* 556. 1828.

die Schwämme rücksichtlich ihrer Natur von andern Gewächsen bestimmt zu unterscheiden. Die Eigenschaften, welche die Schwämme in chemischer Beziehung im Allgemeinen zeigen, und wodurch sie sich von andern Gewächsen zu unterscheiden scheinen, kommen darauf zurück, dass die Schwämme verschiedene Arten ihnen eigenthümlicher Substanzen besitzen, die Stickstoff enthalten.

Erwägen wir alles Vorstehende, so dürfte die seit so langen Jahren streitig gewesene Frage über die Natur des Mutterkorns zu Gunsten der Ansicht entschieden seyn, nach welcher es für einen Schwamm gehalten wird.

Fünfte Abtheilung.

Versuche über die Wirkungen des Mutterkorns und seine Bestandtheile auf Thiere.

1.

Zu dem ersten Versuche erwählte ich einen einjährigen Hahn, den ich einsperrte, und erst zwei Tage lang, um ihn zu gewöhnen, mit guten Getraidekörnern fütterte. Am dritten Tage mischte ich etwas Mutterkorn dazwischen; ich setzte dieses drei Tage fort, aber der Hahn hatte stets die guten Körner ausgesucht und kein Stückchen Mutterkorn verzehrt. Am sechsten und siebenten Tage gab ich ihm eine reichliche Menge Mutterkorn, mit so wenig gesunden Roggenkörnern als eben zu seiner Lebenserhaltung bedürftig schien; aber er verzehrte auch jetzt keins der Mutterkörner. Am achten Tage, wo der Hahn sehr an Hunger litt, reichte ich ihm nur Mutterkorn und Wasser. Er mochte bis zum neunten Tage hiervon vielleicht einige Körner zu sich genommen haben, aber so wenig, dass es nicht in Betracht kam; indess wurde er träge,

Digitized by Google

traurig, magerte ab, und würde höchst wahrscheinlich innerhalb eines Tages gestorben seyn, wenn man ihm nicht gutes Futter vorgeworfen hätte.

Da selbst der Hunger nicht vermochte, dass der Hahn das Mutterkorn verzehrte, so halte ich mich überzeugt, dass die Hühner einen wahren Widerwillen dagegen haben.

Als der Hahn durch gute Nahrung sich völlig wieder erholt hatte, liess ich ihm eine halbe Unze Mutterkorn verschlingen. Am ersten Tage verlor er seinen Appetit, wurde traurig, furchtsam. Am zweiten Tage schien er zu leiden und bekam nur wenig Mutterkorn, am vierten Tage aber traten die heftigsten Schmerzen ein, er ging mit unsichern Füssen, liess die Flügel hängen, so dass zur Herbeiführung seines Todes keine neue Portion Mutterkorn mehr nöthig war. Gutes Futter, welches ihm vorgesetzt wurde, warf er heftig umher. Um drei Uhr Nachmittags starb er unter Zuckungen, nachdem er im Ganzen anderthalb Unzen Mutterkorn bekommen hatte.

2.

Um die eigentlich wirksame Substanz des Mutterkorns kennen zu lernen, prüfte ich zuerst das Ergotin. Ich wählte einen starken vierjährigen Hahn, dem ich erst zwei Tage lang gutes Futter reichte. Am Mittag des dritten Tages liess ich ihm Pillen verschlucken, die aus 9 Gran Ergotin, die ohngefähr 1½ Unzen Mutterkorn entsprechen, mit etwas Weizenmehl und Wasser zubereitet waren, und liess ihm dabei reichlich gesunde Körner verzehren. Noch am selben Tage nahm seine Lebhaftigkeit ab; er wurde traurig, furchtsam und schien an heftigen innerlichen Schmerzen zu leiden, noch mehr am dritten Tage, wo sich die Schwäche so vermehrte, dass er nicht mehr auf den Füssen stehen konnte. Er litt an den heftigsten Schmerzen und an Hitze, da er oft Wasser trank.

Digitized by Google

Die Extremitäten, und vorzüglich der Kamm, verloren alle Sensibilität und wurden kalt. Um sieben Uhr Nachmittags starb er unter heftigen Zuckungen.

Ich stellte nun noch Versuche über die Wirkungen des im Mutterkorn enthaltenen Osmazoms, der mit phosphorsaurem Kali noch vermischten, gummösen-extractiven Materie und auch mit der funginartigen Substanz an; alle diese brachten aber keine schädlichen Wirkungen auf Hühner hervor.

Schluss.

Dem Mutterkorn ist also eine schädliche Wirkung auf die thierische Oekonomie zuzuschreiben, und dasselbe ist um so mehr zu fürchten, da es langsam, aber gewiss wirkt; da es andern Nahrungsmitteln weder Geruch noch Geschmack mittheilt, und auch seine Wirkung nicht verhindert wird durch die gleichzeitig zu sich genommenen gewöhnlichen Quantitäten anderer Nahrungsmittel. Die schädliche Wirkung desselben ist zwar gering, da zur Tödtung eines Hahns anderthalb Unzen Mutterkorn erfordert wurden. Wie viel zur Tödtung eines Menschen? Es kann also nicht in Betracht kommen, wenn jemand angiebt, einige Körner ohne Nachtheil verzehrt zu haben. Ein fortgesetzter Gebrauch, Quantität und Qualität (d. h. frisches) müssen berücksichtigt werden, wenn man die schädlichen Folgen des Mutterkorns beobachten will.

Das Ergotin ist ersichtlich die Substanz, welcher die schädlichen Wirkungen des Mutterkorns zuzuschreiben sind, da innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Tagen ein Hahn dadurch starb, dem es in der entsprechenden Quantität beigebracht war, in der ein anderer Hahn von dem ganzen Mutterkorn in vier Tagen starb. Es kann aber nicht zugleich der Stoff seyn, dem man die heilsamen medicinischen Wirkungen des Mutterkorns zuschreibt, die nach der Ansicht mehrer Aerzte in dem wässrigten Dekokte sich finden; da das Ergotin in Wasser nicht auflöslich ist.

Digitized by Google

Die nachtheiligen Wirkungen müssen also in den in Wasser auflöslichen Bestandtheilen liegen, und unter diesen der Osmazom genannten Substanz zugeschrieben werden. Diese Materie würde man auf folgende Weise zweckmässig darstellen. Gepülvertes Mutterkorn wird mit Alkohol von 80 — 90 $\frac{0}{0}$ mehrmals ausgekocht, die erhaltene Tinctur bis zur Extractconsistenz abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt, um die vom Alkohol zugleich mit ausgezogenen fetten Materien und das Ergotin abzuscheiden, und darnach wieder zur Extractconsistenz verdampft. Eine Drachme Mutterkorn entspricht ohngefähr 5,6 Granen dieses Osmazoms, welches zugleich noch den eigenthümlichen Zucker enthält und unter dem Namen *Osmazomum spermoediae* aufbewahrt werden könnte.

Ueber die Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol, Aether, ölbildendes Gas und Essiggeist entstehen;

von

Justus Liebig.

Die Bildung und Zusammensetzung des ölartigen Körpers, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol entsteht, hat neuerdings die Aufmerksamkeit mehrerer Chemiker beschäftigt.

Ich erwähne unter diesen nur die Arbeiten von Morin und Pfaff, welche den Zweck hatten, diesen Gegenstand aufzuklären.

Bei diesen Arbeiten ist ein einziger Umstand die Ursache gewesen, dass der vorgesetzte Zweck nicht erreicht worden

ist und nicht erreicht werden konnte, und dieses war die Voraussetzung, auf deren Unwahrscheinlichkeit Berzelius vielfach aufmerksam gemacht hat, dass nämlich der Körper, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol entsteht, identisch mit demjenigen sey, den man erhält, wenn man Chlor und ölbildendes Gas zusammenbringt.

Allein wenn man nur die physischen Eigenschaften beider Körper vergleicht, so ist es unmöglich, dass man über ihre chemische Verschiedenheit im Zweifel seyn kann, es giebt wohl kaum zwei Flüssigkeiten von grösserer Unähnlichkeit.

Eben so darf man nur die physischen Eigenschaften des Oels des ölbildenden Gases, mit denen des ölartigen Körpers, der aus dem Aether durch Chlor entsteht, vergleichen, um die Unrichtigkeit von Morin's Schluss darzuthun, dass diese beiden unter sich und mit dem sogenannten schweren Salzäther identisch sind.

Das reine Oel des ölbildenden Gases besitzt einen süssen durchdringenden angenehmen Geruch und einen Geschmack, der diesem ähnlich ist; es wird durch Waschen mit concentrirter Kalilauge nicht zersetzt, man kann es, mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, ohne die geringste Veränderung darüber abdestilliren.

Der sogenannte schwere Salzäther besitzt hingegen einen von dem Oel des ölbildenden Gases durchaus verschiedenen Geruch; sein Geschmack ist brennend, durchdringend, kampferartig; er wird durch flüssiges Kali in einem andern ölartigen Körper und in eine besondere Materie zersetzt. Mit Schwefelsäure kalt vermischt, entwickelt er eine Menge salzsaurer Dämpfe, beim Erwärmen damit wird er schwarz und die Schwefelsäure wird von ausgeschiedener Kohle gallertartig.

Das specifische Gewicht und der Siedepunkt des Oels sind ferner von dem des sogenannten schweren Salzäthers durchaus

Digitized by Google

verschieden. In dem Verlaufe dieser Arbeit werde ich Gelegenheit haben, diese Verschiedenheit noch näher zu berühren; ich begnüge mich, einige Produkte zu erwähnen, welche verschiedene Chemiker bei der Bildung des schweren Salzäthers beobachtet haben.

Thenard (*Mémoires d'Arcueil T.* 1. 8. 117) erwähnt die Bildung von Essigsäure. Pfaff hat ferner (Schweigger-Seidel's Jahrbuch LV. 204) die Erzeugung des Essigäthers bei der Bildung des schweren Salzäthers nachgewiesen.

Nach Gmelin bildet sich, wenn man schweren Salzäther mit Chlor dem Lichte aussetzt, dem Geruch nach zu urtheilen, fester Chlor-Kohlenstoff.

Despretz (a. e. a. O. 216) betrachtet nach seinen Versuchen, den schweren Salzäther als eine Verbindung von 1 Chlor mit 2 ölbildendem Gas.

Robiquet und Colin haben die Verschiedenheiten des Oels des ölbildenden Gases und des schweren Salzäthers hervorgehoben; sie halten aber den letzteren Körper mit dem aus Aether erzeugten öligen Körper für identisch.

Die irrigen und widersprechenden Ansichten, welche man über die Natur dieser Körper und die Zersetzung des Alkohols durch Chlor überhaupt ausgesprochen hat, veranlassten mich verschiedenemale, eine Untersuchung darüber aufzunehmen, allein die Mannigfaltigkeiten der Produkte und Verbindungen, die ich entstehen sah, so wie vielleicht der falsche Weg, den ich damals einschlug, waren die Ursache, dass ich sie nicht weiter verfolgte. Mit dem Vorsatze, diese Vorgänge genau kennen zu lernen, suchte ich mir vor allem eine genaue Kenntniss von denjenigen Körpern zu verschaffen, die möglicherweise bei der complexen Wirkungsweise des Chlors, welche theils als wasserstoffentziehend, theils als oxydirend sich zeigt, entstehen konnten.

Nichts lag in dieser Hinsicht näher, als die Vermu-

Digitized by Google

thung, dass Döbereiner's Sauerstoffäther hierbei eine Rolle spiele; ich habe ferner eine Untersuchung des Oels des ölbildenden Gases vorgenommen und bin durch den Calcul, der sich auf die, wie man später sehen wird, durchaus unrichtigen Versuche von Mateucci über den Essiggeist stützte, veranlasst worden, auch diesen Körper, als ein Produkt der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol, zu betrachten; auf diese Art sind die folgenden Versuche über den Essiggeist entstanden.

Von diesen Untersuchungen erwähne ich nur vorläufig die Versuche über die Natur des Sauerstoffäthers, weil sie in dem Verlaufe dieser Arbeit nicht mehr vorkommen werden.

Die Art der Entstehung, seine Beschaffenheit, Eigenschaften und Zusammensetzung, so wie sie von Döbereiner hingestellt worden sind, musste die Vermuthung rege machen, dass der Sauerstoffäther sehr leicht durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entstehen kann, und dass er vielleicht in dem schweren Salzäther enthalten sey; eine Voraussetzung, die mir sehr wahrscheinlich vorkam, in welcher ich mich aber zu meinem Leidwesen betrogen fand.

Es wurde, genau, nach Döbereiner's Vorschrift, absoluter Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein in einem Kolben gelinde erwärmt; die sich entwickelnden flüssigen Produkte wurden durch eine lange Röhre geleitet, und konnten vollkommen verdichtet werden.

Bei der ersten Einwirkung der Wärme kam die Mischung plötzlich ins Sieden; es entwickelten sich eine Menge dichter weisser Dämpfe, die sich zu zwei Flüssigkeiten verdichteten, wovon die eine, und zwar die an Quantität geringere, sich in Gestalt von schweren öligen Tropfen auf dem Boden sammelte. Die schwere Flüssigkeit, welche Döbereiner (*Schweigger's Journ. XXXII.* 269. 270.) schweren Sauer-

stoffäther nennt, hat derselbe einer Analyse mit Kupferoxyd unterworfen und sie aus

37,5 Carbon,
6,95 Hydrogen,
55,55 Oxygen

zusammengesetzt gefunden.

Bekanntlich hat Gay-Lussac diesen Versuch wiederholt und aus fernern Versuchen den Schluss gezogen, dass dasjenige, was Döbereiner schweren Sauerstoffäther nennt, nichts weiter als das längst gekannte Weinöl sey. Döbereiner hat diesen Schluss für unrichtig erklärt, und die Eigenthümlichkeit dieses Körpers durch weitere Versuche zu bestätigen gesucht.

Bekanntlich wird der Sauerstoff bei organischen Körpern durch die Analyse nicht direct bestimmt, sondern das an den bestimmbaren Elementen Fehlende, wird meistens als Sauerstoff in Rechnung gebracht.

Auf dieselbe Weise hat es nun Döbereiner bei seiner Analyse des Sauerstoffäthers gehalten, da er in diesem Körper, auch wenn er ihn für Weinöl gehalten hätte, damals keine Schwefelsäure vermuthen konnte. — Jetzt wo aber die Thatsache, dass nämlich das Weinöl Schwefelsäure enthält, ausser allem Zweifel ist, lässt sich die Frage, ob der Sauerstoffäther Weinöl sey oder nicht, leicht entscheiden. Vergleicht man in der That die Analyse des Sauerstoffäthers mit der des Weinöls, so findet man in beiden eine überraschende Aehnlichkeit; in dem ersten hat Döbereiner 55,55 Sauerstoff gefunden und in dem Weinöl sind genau 55,614 Schwefelsäure nachgewiesen worden.

Das ist schon ein Beweis für die Richtigkeit von Gay-Lussac's Versuchen; ein anderer Beweis, welcher diese ausser allem Zweifel setzt, ist der, dass wenn der sogenannte schwere Sauerstoffäther mit Wasser und kohlensaurem Baryt

digerirt wird, er völlig verschwindet und man eine Menge sehr wohl charakterisirten weinschwefelsauren Baryt erhält.

In einer andern Mittheilung (*Schweigg. Journ. XXXIV.* 124) bemerkt Döbereiner, „dass man als Produkt der Destilla-„tion von Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein erhielt, 1) „schweren Sauerstoffäther, 2) eine aus Wasser, Essigsäure und „etwas Alkohol bestehende Flüssigkeit. Beide werden von ein-„ander gesondert; unterwirft man den schweren Sauerstoffäther „der Destillation, so erhält man als Produkt eine neue Flüssig-„keit, den sogenannten leichten Sauerstoffäther."

Leider hat Döbereiner uns über die Eigenschaften dieses neuen Aethers durchaus im Dunklen gelassen, denn ausser dem Geruch ist weder der Siedepunkt, noch specifisches Gewicht oder sonst eine Charakteristik von ihm angegeben worden; dies ist um so schlimmer, da man nicht gewiss weiss, ob man den von Döbereiner erhaltenen Körper, oder einen anderen in Händen hat.

In einer spätern Notiz (*Schweigg. Journ. XXXVIII.* 327.) beschreibt Döbereiner eine Eigenschaft des Sauerstoffäthers und zwar in der Absicht, um die Eigenthümlichkeit desselben, und seine Verschiedenheit von dem Weinöl und dem gewöhnlichen dadurch zu beweisen; er lässt uns aber in der Notiz in völliger Ungewissheit, ob das neu entdeckte Verhalten dem schweren oder leichten Sauerstoffäther angehört.

„Wenn man nämlich die Flüssigkeit, die über dem schwe-„ren ölartigen Körper schwimmt, mit einer Auflösung von Kali „in Weingeist vermischt und dem Sonnenlichte preis giebt „oder zum Sieden erhitzt, so wird sie in ein gelbes oder braun-„rothes Harz verwandelt, welches sich beim Vermischen der „Flüssigkeit mit Wasser ausscheidet, eine Erscheinung, die „weder das Weinöl noch der Schwefeläther bei gleicher Be-„handlung zeigt."

Ich wiederhole es, dass Döbereiner diesen Versuch

Digitized by Google

weder mit dem schweren noch leichten Sauerstoffäther, sondern mit der Alkohol und Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit angestellt hat, welche über dem sogenannten schweren Sauerstoffäther schwimmt.

Ich habe kaum nöthig zu bemerken, dass der angeführte Versuch, angestellt mit dem sogenannten schweren Sauerstoffäther, von welchem es bewiesen ist, dass er schwefelsäurehaltiges Weinöl ist, kein anderes Resultat liefert, als was sich voraussehen lässt.

Ich habe die Flüssigkeit, welche über dem sogenannten schweren Sauerstoffäther oder Weinöl schwimmt, über eine grosse Menge Chlorcalcium abgezogen. Beim Hinzufügen von Wasser zu dem Destillate schied sich eine leichte ätherartige Flüssigkeit ab, die zwar anfangs durchaus nicht den Geruch des Schwefeläthers besass, die ihn aber, so wie die übrigen Eigenschaften dieses Körpers erhielt, als das Waschen vervielfältigt wurde.

Diese leichte ätherartige Flüssigkeit, welche, wie bemerkt, unverkennbar Schwefeläther war, zeigte sich auch noch darin als solcher, dass die durch Kali, weder im Sonnenlicht noch durch Wärme, in die braune harzige Substanz verwandelt wurde.

Man kann demnach nicht zweifelhaft darüber seyn, dass weder der leichte noch schwere Sauerstoffäther als solche existiren, demohngeachtet ist die Erzeugung der harzigen Substanz eine Thatsache, allein sie gehört nicht den Körpern an, zu deren Charakteristik sie Döbereiner benutzt hat.

Die Flüssigkeit nämlich, welche über dem Weinöl schwimmt und aus welcher der Schwefeläther geschieden worden ist, reagirt sauer und enthält eine flüchtige Substanz von höchst unangenehmen Geruch, der noch mehr hervortrit, wenn man eine Auflösung von Kali zusetzt, auch ist dieser flüchtige Körper in dem Wasser enthalten, über welchem der

Digitized by Google

abgeschiedene Schwefeläther schwimmt und womit man denselben gewaschen hat.

Mit Kali erwärmt, schlägt sich durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Wasser ein harzähnlicher Körper in bräunlichen Flocken nieder.

Dieser flüchtigen Substanz, von welcher wir nichts kennen als den Geruch und das erwähnte Zersetzungsprodukt, kann man nicht den so charakteristischen Namen Sauerstoffäther geben wollen.

Döbereiner hat die Bildung dieses Körpers auch beobachtet, als er Weingeist mit Platinschwarz und Sauerstoff in Berührung brachte.

In meinen Versuchen über das Platinschwarz ist mir ebenfalls die Erzeugung desselben sehr auffallend gewesen, ich hatte damals Döbereiner's Erfahrung nicht erwähnt, weil mir seine Versuche entgangen waren. Wenn man den unangenehmen erstickenden und dabei nicht scharfen Geruch dieser Substanz, so wie ihre saure Reaction, mit der Bildung und den Eigenschaften der Aether- oder Lampensäure vergleicht, so ist die Aehnlichkeit zwischen beiden so auffallend gross, dass man leicht geneigt ist, sie für identisch zu halten. In jedem Fall bedarf diese Substanz, wenn sie neu seyn sollte, was ich nicht glaube, einer ausführlichen Untersuchung.

Wirkung des Chlors auf Alkohol.

Wenn man Chlorgas durch Alkohol leitet, so scheidet sich bekanntlich nach einiger Zeit eine schwere ölartige Flüssigkeit ab, von welcher man noch mehr erhält, wenn man die darüber stehende Flüssigkeit mit Wasser vermischt.

Diese ölartige Substanz vermindert sich an Quantität ausserordentlich, wenn sie wiederholt mit Wasser geschüttelt wird, dasjenige, was nun zurückbleibt und sich in Wasser

nicht mehr aufzulösen scheint, bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen schwerer Salzäther.

Man erhält diesen Körper sogleich in der Beschaffenheit, in welcher er hier beschrieben worden ist, wenn Weingeist, Schwefelsäure, Kochsalz und Braunstein zusammen destillirt werden; die Menge, die erhalten wird, ist aber stets im Verhältniss der angewendeten Materialien sehr gering.

Bei der Absorbtion des Chlors durch den Alkohol bemerkt man, dass sie anfänglich rasch und unter Erwärmung vor sich geht, sie nimmt aber beständig ab, nach Massgabe als die Flüssigkeit sich mit Salzsäure sättigt, welche durch die Einwirkung des Chlors gebildet wird, und ist sie damit in der That gesättigt, so hört die Absorbtion des Chlors völlig auf, die Flüssigkeit nimmt alsdann eine gelbe oder grasgrüne Farbe an.

Man bemerkt ferner, dass wenn man einen reineren Alkohol nimmt, die Menge der sich abscheidenden öligen Substanz geringer ist, und zwar in dem Grade, dass, wenn absoluter Alkohol genommen, und das Chlor vorher durch Chlorcalcium geleitet wird, sich durchaus keine ölige Substanz während dem Durchleiten des Chlors abscheidet.

Man sieht leicht, dass diese Abscheidung bei dem Hindurchleiten von Chlor darauf beruht, dass das mit salzsaurem Gas gesättigte Wasser des Alkohols von dem öligen Körper, der darin auflöslich ist, sich trennt.

Wenn der Alkohol so weit mit Chlor gesättigt ist, dass er sich färbt, so ist die Zersetzung desselben noch lange nicht beendigt. Wenn man diese gelb oder grün gefärbte Flüssigkeit gelinde erwärmt, so entfärbt sie sich sogleich und kommt zuweilen plötzlich in heftiges Sieden, dieses dauert einige Augenblicke, es entwickelt sich eine Menge salzsaures Gas und eine beträchtliche Menge von leichtem Salzäther, der sich durch Eis verdichten lässt. Wenn man nun so lange erhitzt

Digitized by Google

hat, bis sich keine gasförmige Salzsäure mehr entbindet, so nimmt die Flüssigkeit alsdann eine grosse Menge Chlor wieder auf und es bildet sich eine entsprechende Menge von Salzsäure; dies geht so lange fort bis sie wieder mit Salzsäure gesättigt ist, alsdann hört die Absorbtion des Chlors auf und es trit gelbe oder grüne Färbung ein; erhitzt man nun die Flüssigkeit aufs neue, so wiederholen sich die nämlichen Erscheinungen.

Es ist klar, dass man die ganze Operation sehr vereinfachen kann, wenn der Alkohol stets warm oder heiss erhalten wird. Es geht ferner daraus hervor, dass man bis jetzt noch keine vollkommne Zersetzung des Alkohols durch Chlor erreicht hat, denn sie ist nie bis zu dem Punkte getrieben worden, wo die Salzsäure Bildung aufhört.

Ich werde in dem Folgenden zeigen, dass bei einer vollkommnen Zersetzung des Alkohols das Chlor den Wasserstoff desselben abscheidet und diesen Wasserstoff ersetzt; es entsteht eine neue eigenthümliche Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Sauerstoff, welche ich, indem ich keinen zweckmässigeren Namen weiss, vorläufig Chloral nenne. Dieser Name ist dem Worte Aethal nachgebildet.

Darstellung des Chloral.

Unsere gewöhnlichen Apparate, die Woulfischen Flaschen, zur Sättigung einer Flüssigkeit mit einem Gase, welches davon mit grosser Begierde aufgesaugt wird, sind höchst unvollkommen, wenigstens lässt sich damit der vorgesetzte Zweck nicht erreichen.

Ich habe einen besondern Apparat dazu angewendet, welcher zu einer Menge von Versuchen höchst bequem ist; ich habe eine Zeichnung davon beigelegt (S. Taf. I.), die ich nicht näher beschreibe, weil jedermann sieht, auf welchem Grundsatz

Digitized by Google

die Construction beruht. Die weite Röhre hat etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll im Durchmesser und fasst ganz gefüllt etwa $1\frac{1}{4}$ Pfund Wasser.

Die ursprüngliche Idee, lange Röhren zur Absorbtion von Gasen durch Flüssigkeiten anzuwenden, gehört, wie man weiss, Gay-Lussac an.

Man füllt die weite Röhre etwa halbvoll mit absolutem Alkohol, und zwar vermittelst der grade, aufstehenden Röhre, die so weit seyn muss, dass man einen Korkstopfen bequem darin befestigen kann.

Man leitet in den Alkohol trocknes Chlorgas; da er sich im Anfange stets erhitzt, so muss man die Röhre beständig abkühlen, indem man einen dünnen Wasserstrahl darauf fallen lässt, oder sie mit nassen Papier umgiebt, das man von Zeit zu Zeit wechselt.

Versäumt man anfänglich, den Alkohol abzukühlen, so entsteht mit jeder Blase Chlorgas in dem Alkohol eine gelbe Flamme, und er wird durch Kohle, die sich absetzt, geschwärzt.

Wenn man bemerkt, dass sich die Absorbtion des Chlors vermindert, oder dass er sich gelb färbt, so stellt man unter die geneigte weite Röhre einen kleinen Ofen mit glühenden Kohlen, und fährt nun mit dem Hineinleiten des Chlors so lange fort, als man an dem entgegengesetzten Ende des Apparates noch Salzsäure entweichen sieht. Man nimmt zu diesem Zwecke das Gefäss mit Wasser hinweg, in welches die Röhre taucht. Man kann dieses Gefäss im Verlaufe der ganzen Operation nicht entbehren, weil die Menge der erzeugten Salzsäure ausserordentlich gross ist, und sie höchst beschwerlich fallen würde, wenn man sie in die Luft entweichen liesse.

Zuletzt, wenn die Salzsäureentbindung schwächer wird, muss man den Alkohol dem Siedepunkte beständig nahe halten.

Man sieht in der Stellung des ganzen Apparates, dass die Dämpfe, welche sich beim Erhitzen der Röhre bilden, nicht

Digitized by Google

verloren gehen, sie verdichten sich in dem oberen leeren Theil der weiten und in der kleineren Verbindungsröhre, und fliessen zu der übrigen Flüssigkeit wieder zurück.

Um nur irgend ein Maass anzugeben, wie viel Zeit dazu gehört, um etwa 8 Unzen Alkohol vollkommen zu zersetzen, erwähne ich noch, dass die vollkommene Beendigung des Versuchs in den kurzen Novembertagen 11 — 13 Tage dauerte, und dass während dieser Zeit die Retorte, welche etwa 8 Pfund Chlormischung fasste, 8 — 10mal gewechselt wurde.

Unter den Produkten, die bei der Zersetzung des Alkohols entweichen, habe ich durchaus nichts wie Salzsäure und leichten Salzäther bemerkt, weder Kohlensäure, Essigsäure noch Essigäther liess sich nachweisen.

Nach Maassgabe als die Zersetzung des Alkohols vorwärts schreitet, wird er immer consistenter und sein Siedepunkt erhöht sich; wenn man ihn zuletzt erkalten lässt, so hat man eine schwere syrupsdicke Flüssigkeit, welche nach einigen Tagen gänzlich zu einer sehr weissen weichen Krystallmasse erstarrt.

Die Krystallmasse besteht aus Chloral in Verbindung mit Wasser, gemengt mit geringen Quantitäten unzersetzten Alkohol und anhängender Salzsäure.

Um das Chloral von diesen Beimischungen abzuscheiden, und um es vollkommen rein zu erhalten, erhitzt man die erwähnte Krystallmasse bis zum völligen Schmelzen, sie wird alsdann mit dem 4 — 6fachen Volum Schwefelsäure gemengt und heftig zusammengeschüttelt. Das Chloral setzt sich über der Schwefelsäure in Gestalt eines farblosen und durchsichtigen Liquidums ab, diese Abscheidung wird durch gelindes Erwärmen der Schwefelsäure sehr erleichtert.

Man nimmt nun mit einer völlig trocknen Pipette das

Digitized by Google

Chloral von der Schwefelsäure ab, und vermischt es aufs neue mit dem 3 — 4fachen Volum derselben concentrirten Säure.

Das aufs neue abgenommene Chloral wird alsdann über etwas Kalk rectificirt, den man erst mit Wasser zu Hydrat gelöscht und alsdann wieder heftig ausgeglühet hat. In diesem Zustande hat man das Chloral ziemlich rein; absolut rein ist es aber noch nicht, es enthält immer noch Spuren von Wasser und Alkohol, die man nur durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelsäure entfernen kann.

Bei dieser mechanischen Behandlung mit Schwefelsäure geht keine Veränderung der Farbe vor sich, man bemerkt keine Schwärzung und keine Wärmeentwicklung.

Die Operationen, welche hier beschrieben worden sind, müssen in gut verschlossenen Gefässen vorgenommen werden. Nimmt man dazu Schwefelsäure, die etwas mehr Wasser enthält, als sie als Hydrat aufnimmt, so muss das sich abscheidende Chloral sogleich, nachdem es sich aufgehellt hat, abgenommen werden. Versäumt man diese Vorsicht, so sieht man auf einmal alles Chloral in eine weisse feste, im Wasser und Weingeist ganz unauflösliche, Masse verwandelt, in welcher es alle seine Eigenschaften verloren hat. Ueberhaupt muss man diese Abscheidung so schnell als möglich vornehmen, sobald man über die Concentrationsgrade der Schwefelsäure ungewiss ist.

Um zu sehen, ob durch die Wirkung des Chlors auf Alkohol noch andere Produkte als die erwähnten, gebildet werden, habe ich Schwefelsäure, welche zur Reinigung des Chlorals gedient hatte, genau untersucht, sie enthielt aber ausser etwas Alkohol und Weinschwefelsäure nichts, was dieser Voraussetzung entsprochen hätte. Mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, erhielt man daraus eine geringe Menge, aber sehr wohl krystallisirten, weinschwefelsauren Baryt.

Digitized by Google

Eigenschaften des Chlorals.

Nach dem Vorhergehenden ist das Chloral eine wasserhelle Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gebracht, Fettflecke macht, die aber sehr bald verschwinden.

Sein specifisches Gewicht ist bei 18° C. 1,502.

Es siedet bei 94° C. und lässt sich ohne Veränderung destilliren. Sein Geruch ist durchdringend, die Augen zu Thränen reizend, eigenthümlich; Geschmack besitzt es keinen oder einen schwach fettigen. Es löst sich im Wasser leicht, in grosser Menge und ohne Rückstand auf; lässt man einige Tropfen in Wasser fallen, so sinken sie sogleich in Gestalt einer öligen Flüssigkeit zu Boden; erwärmt man das Wasser gelinde, so lösen sich diese Tropfen sogleich auf.

Die Auflösung des Chlorals in warmen Wasser besitzt keinen hervorstechenden Geschmack, aber der eigenthümliche unveränderte Geruch desselben tritt sogleich hervor, wenn man die Auflösung erhitzt.

Diese Flüssigkeit reagirt nicht sauer und salpetersaures Silber zeigt kein Chlor darin an.

Auch wenn man die concentrirte Auflösung des Chlorals im Wasser mit Quecksilberoxyd kocht, so bemerkt man nicht die geringste Veränderung. Diese Versuche beweisen, wie man aus den Zersetzungsprodukten durch Alkalien sehen wird, dass das Chloral sich im Wasser ohne Zersetzung auflöst.

Ich habe so eben angeführt, dass Chloral in Wasser gebracht und erwärmt, sich sogleich darin auflöst. Ganz andere Erscheinungen bemerkt man aber, wenn man umgekehrt zu Chloral sehr wenig Wasser schüttet. Das Chloral verbindet sich beim Schütteln sogleich damit, indem es sich stark erhitzt, einige Augenblicke darauf erstarrt aber die Mischung zu einer durchsichtigen weissen Krystallmasse. Aus diesen Krystallen besteht die Verbindung, die man unmittelbar aus

Digitized by Google

dem Alkohol erhält, wenn man ihn mit Chlor sättigt. Bringt man einige Tropfen Chloral in ein Glasgefäss, welches sonst trocken ist, aber gewöhnliche wasserhaltige atmosphärische Luft enthält, so sieht man die ganze Fläche des Gefässes nach einigen Augenblicken mit unzähligen der schönsten sternförmigen Krystallisationen bedeckt, die sich nach allen Seiten hin durchkreuzen. Ist das Glas und die Luft vollkommen trocken, so bemerkt man diese Erscheinung nicht, dies beweisst, dass der Sauerstoff der Luft hierbei ganz unthätig ist. Giesst man Wasser zu diesen Krystallen, so verwandeln sie sich augenblicklich in ölartige Tropfen, die sich beim Erwärmen darin vollkommen auflösen, diese Auflösung enthält ganz unverändertes Chloral.

Das Wasser äussert aber auf das Chloral noch eine andere höchst merkwürdige Wirkung. Wenn man nämlich Chloral mit so viel Wasser vermischt, dass es zu der erwähnten krystallinischen Masse erstarrt ist, und man lässt diese Masse eine Zeitlang stehen, und setzt alsdann nochmals Wasser hinzu, so verwandeln sich diese Krystalle in einen weissen flockigen Körper, der im Wasser ganz unauflöslich ist.

Wenn das Chloral nicht sehr rein ist, sondern etwas Wasser enthält, so trübt es sich nach einigen Tagen weisslich; der weisse Körper, der sich daraus absetzt, ist der nämliche, den ich so eben erwähnt habe und auf den ich später ausführlicher zurückkommen werde.

Das Chloral verbindet sich mit Jod, Brom, Phosphor und Schwefel, es löst sie, besonders in der Wärme, leicht auf, das Jod mit prächtiger Purpurfarbe.

Die wasserfreien Metalloxyde haben auf das Chloral keine bemerkbare Wirkung, man kann es über Kupferoxyd, Braunstein, Quecksilberoxyd ohne Veränderung abdestilliren; auf dieselbe Weise verhalten sich wasserfreier Kalk, Baryt, Strontian; bei diesen drei letztern findet aber nur dann keine Ein

wirkung statt, wenn sie wasserfrei sind, und wenn man Chloral darüber abzieht, sie von dieser Flüssigkeit ganz bedeckt werden. In dem Dampf des Chlorals trocken, selbst nur bis zur Temperatur des siedenden Wassers, erhitzt, bringen sie hingegen sogleich eine Zersetzung hervor.

Wenn man Dämpfe von Chloral über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt leitet, so werden diese Oxyde sogleich glühend, es entwickelt sich Kohlenoxydgas und sie werden in Chlormetall verwandelt, welches von einer leichten Kohle durchzogen ist.

Es ereignete sich zuweilen, dass bei Rectificationen von Chloral über Kalk oder Baryt, in dem Augenblicke, wo der Rückstand anfing trocken zu werden, die ganze Masse sich in dem Grade erhitzte, dass das Gefäss bei Tage rothglühend wurde und in diesem Zustande ziemlich lange Zeit blieb.

Leitet man Dämpfe von Chloral über glühendes Eisen oder Kupfer, so werden diese Metalle zum Theil in Chlormetalle verwandelt, man findet sie mit einer Schicht von einer glänzenden porösen Kohle bedeckt und es entwickelt sich dabei Kohlenoxydgas.

Obgleich die alkalischen Basen im wasserfreien Zustande nur dann eine zersetzende Wirkung auf das Chloral ausüben, wenn sie erwärmt werden und auf den Dampf desselben wirken, so ist dieses Verhalten durchaus ein anderes, wenn Wasser hinzukommt.

Diese alkalischen Oxyde zersetzen das Chloral als Hydrate oder in Wasser aufgelöst mit der grössten Leichtigkeit und unter Entwicklung von Wärme. Man bemerkt bei dieser Zersetzung, dass sich auf der Oberfläche oder auf dem Boden der Flüssigkeit ein ölartiger Körper von süssem durchdringenden angenehmen Geruch abscheidet, dass ein Theil der Base in Chlormetall verwandelt und ein anderer durch eine organische Säure neutralisirt ist. Man beobachtet dabei keine Farbenver-

Digitized by Google

änderung oder sonst eine Erscheinung, die auf ein drittes Produkt schliessen liesse, namentlich bemerkt man keine Gasentwicklung.

Um gewiss zu seyn, dass bei dieser Zersetzung keine Kohlensäure erzeugt werden, habe ich in vollkommen klares Barytwasser Chloral gebracht und erhitzt; es traten die erwähnten Erscheinungen ein, aber die Flüssigkeit blieb vollkommen klar und durchsichtig, und man überzeugte sich nach Beendigung des Versuches, dass noch eine grosse Menge ätzender Baryt im Ueberschuss vorhanden war.

Die ölartige Flüssigkeit, welche so eben als Zersetzungsprodukt des Chlorals durch wässrige Alkalien angeführt wurde, ist eine neue Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff, und die erzeugte organische Säure ist Ameisensäure. Um die Zusammensetzung des Chlorals, so wie sie die Elementaranalyse angab, durch seine Zersetzungsprodukte controliren zu können, war es unumgänglich nöthig, zuerst die Untersuchung des neuen Körpers vorzunehmen, den ich als eine Verbindung von Chlor mit Kohlenstoff bezeichnet habe.

Chlorkohlenstoff.

Man erhält diese neue Verbindung, wenn man Chloral mit Kalkmilch, Kali, Barytwasser vermischt und das Gemenge destillirt. Als Destillat erhält man eine bedeutende Portion des neuen Chlorkohlenstoffs in Gestalt einer wasserhellen, sehr schweren klaren Flüssigkeit.

Man schüttelt sie einigemal mit frischem Wasser und setzt, nachdem man den grössten Theil des Wassers abgenommen hat, alsdann das 6 — 8fache Volum Schwefelsäure zu und destillirt den Chlorkohlenstoff im Wasserbade und in einem ganz trocknen Apparate über. Man bekommt ihn auf diese Weise sogleich rein und wasserfrei.

Ich habe gefunden, dass man sich diesen Körper leicht

und in grosser Menge verschaffen kann, wenn mit Wasser sehr verdünnter Weingeist mit chlorigsaurem Kalk destillirt wird.

Auf 1 Pfund chlorigsauren Kalk und 3 Pfund Wasser nimmt man 2 — 3 Unzen Weingeist. Da die Masse bei der Destillation sich stark aufbläht, so muss man eine geräumige Retorte wählen; man erhält ein dem Alkohol gleiches Gewicht Chlorkohlenstoff.

Man kann ihn ebenfalls und in grosser Menge erhalten, wenn man Essiggeist mit chlorigsaurem Kalk unter denselben Umständen behandelt. Auch kann er aus dem gewöhnlichen schweren Salzäther erhalten werden, wenn man diesen mit einer weingeistigen Auflösung von Kali und alsdann mit vielem Wasser vermischt.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Chloral war für mich anfänglich eine Quelle von unzähligen Schwierigkeiten, denn seine Aehnlichkeit mit dem Oel des ölbildenden Gases ist so gross, dass eine oberflächliche Vergleichung beide für identisch halten musste, denn der Elementaranalyse des Chlorals nach, enthält dieser Körper keinen Wasserstoff, demohngeachtet schien ein Zersetzungsprodukt daraus hervorzugehen, welches, wie man weiss, reich an Wasserstoff ist. Eine nähere Untersuchung beweisst aber bald, dass der für das Oel des ölbildenden Gases gehaltenen Körper keinen Wasserstoff enthält.

Der Geruch und die äussere Beschaffenheit dieses Chlorkohlenstoffs stimmen genau mit den Eigenschaften des Oels des ölbildenden Gases überein, allein er besitzt ein grösseres specifisches Gewicht und sein Siedepunkt ist bedeutend niedriger. Sein spec. Gewicht ist 1,480 bei 18° C., er siedet bei 60,8° C.

Dieser Chlorkohlenstoff lässt sich nicht entzünden, und wenn man einen damit befeuchteten Glasstab in die Weingeistflamme hält, bemerkt man eine trübe dunkelgelbe russige Flamme. Das Oel des ölbildenden Gases entzündet sich unter

Digitized by Google

denselben Umständen sehr leicht und brennt mit einer grossen leuchtenden Flamme, deren unterer Saum stets grün gefärbt ist.

Nachdem ich mich von der Verschiedenheit dieses Körpers von dem Oel des ölbildenden Gases überzeugt hatte, hielt ich es immer noch für wahrscheinlich, dass er dem letzteren in seiner Zusammensetzung ähnlich sey. Man hält gewöhnlich das Oel des ölbildenden Gases für eine Verbindung von 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. ölbildendem Gas; ich habe in diesem Chlorkohlenstoff eine Verbindung von 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Kohlenwasserstoff vermuthet.

Die folgenden Versuche lassen aber über seine wahre Natur keinen Zweifel übrig.

Treibt man die Dämpfe dieses Körpers über glühendes metallisches Eisen oder Kupfer, so wird er vollkommen zersetzt; man erhält Chlormetalle, die mit Kohle umgeben sind, aber sonst keine gasförmige brennbare Substanz. Leitet man seine Dämpfe durch eine mässig glühende Glasröhre, so erhielt man von 2 Grm. 7 C. C. Gas, was theils vom Wasser verschluckt wurde, der Rest, welcher 3 C. C. betrug, liess sich entzünden und brannte mit grüner Flamme. Diese äusserst geringe Menge Gas lässt sich nur von Feuchtigkeit herleiten, welche entweder dem Glase oder der Flüssigkeit anhing. Die innere Oberfläche der Glasröhre war schwarz und mit einer Menge von langen federartigen Krystallen bedeckt, welche, ihrem Geruch nach, die grösste Aehnlichkeit mit festem Chlorkohlenstoff hatten.

Leitet man die Dämpfe dieses Körpers aber durch glühenden Kalk oder Baryt, so werden diese Oxyde in Chlormetalle verwandelt, es setzt sich dabei Kohle ab, und es bildet sich ein kohlensaures Metalloxyd. Wenn diese Zersetzung in mässiger Rothglühhitze vor sich geht, so erhält man keine Spur eines brennbaren Gases, bei einer höheren Temperatur

Digitized by Google

erhält man Kohlenoxydgas, dessen Entstehung aber von der Einwirkung der Kohle auf den gebildeten kohlensauren Kalk bedingt ist.

Man benutzte diese Erfahrung, um den Chlorgehalt auszumitteln.

1,425 Grm. Chlorkohlenstoff wurden in ein Glaskügelchen gewogen und auf den Boden einer zugeschmolzenen Glasröhre gebracht, so dass die offene Spitze des Kügelchens diesem Ende zugekehrt war. Die Röhre wurde alsdann mit reinem gebrannten Kalk in groben Stücken angefüllt und dieser nach und nach in schwaches Glühen gebracht. Der Ort, wo das Kügelchen liegt, darf nur dann mit glühenden Kohlen umgeben werden, wenn das Kügelchen durch die darauf wirkende Wärme von der Flüssigkeit ganz entleert ist; überhaupt darf dieser Ort während der ganzen Operation nie so heiss werden, dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, weil in diesem Fall der grösste Theil des Kalks aus der horizontal liegenden Röhre heransgeschleudert wird. Aller Kalk wurde alsdann in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Die oben angegebenen 1,425 Grm. lieferten 5,113 Chlorsilber, dies giebt für 100 Theile 88,55 Chlor.

In einem andern Versuche lieferten 2,105 Grm. Substanz 7,500 Grm. Chlorsilber, entsprechend 87,82 p. C. Chlor.

Das Mittel beider Versuche giebt 88,18 p. C. Chlor.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts wurden die Dämpfe dieses Körpers über glühendes Kupferoxyd geleitet, und die gebildete Kohlensäure dem Raume nach bestimmt. Es lässt sich dazu kein anderer Apparat anwenden, weil man nur sehr kleine Quantitäten der Verbrennung unterwerfen kann; diese findet nämlich in diesem Fall nur an der Oberfläche des Kupferoxydes statt, es bildet sich aber dabei eine grosse Quantität Chlorkupfer, welches schmilzt und die Einwirkung des tie-

Digitized by Google

fer liegenden Kupferoxydes bei grösseren Quantitäten verhindern würde.

Die Flüssigkeit wurde in Glaskügelchen eingeschlossen, und die Spitze desselben sogleich zugeschmolzen und gewogen. Man schnitt sodann den Hals des Kügelchens 2 — 3 Linien oberhalb der Flüssigkeit ab, und liess es, die offene Spitze nach unten zugekehrt, auf den Boden der Verbrennungsröhre, nebst der abgeschnittenen Spitze schnell hinabgleiten, auf dem Boden der Röhre war vorher eine kleine Quantität frisch ausgeglühtes Kupferoxyd gebracht. Meistens wurde die Flüssigkeit aus dem Kügelchen von dem Kupferoxyde, sogleich wie von einem Schwamm, aufgesogen und entleert, was allen Unannehmlichkeiten während der Verbrennung vollkommen vorbeugt. Die Röhre wurde alsdann mit frisch geglühtem und erkalteten Kupferoxyde ganz gefüllt. Die Länge des Kupferoxyds betrug 12 — 16 Zoll.

Man brachte alsdann das Kupferoxyd ins Glühen, während man das Ende, wo die Flüssigkeit hingebracht war, mit einem Stück nassen Papier umgab. Sobald die Röhre der ganzen Länge nach glühte, nahm man dieses Papier hinweg, ohne aber das Ende eher mit glühenden Kohlen zu umgeben, als bis man keine Gasentwicklung, die sehr langsam vor sich gehen muss, mehr bemerkte.

Die hier angeführten, anscheinend unbedeutenden Vorsichtsmaassregeln sind so nothwendig, dass diese Art Analysen, ohne ihre Berücksichtigung, durchaus fehlerhafte Resultate liefern; ich habe sie bei den später anzuführenden Analysen des Chlorals und des Oels ebenfalls ganz unentbehrlich gefunden. Man sieht daraus, dass man hauptsächlich vermeiden muss, die Flüssigkeit ins Sieden zu bringen.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,3935 Grm. lieferten bei 8° u. 27,″9,3‴ — 83,4 C. C. Gas

II. 0,419 — — — 5,6° — 28″ — 95 —

III. 0,340 Grm.	lieferten	bei	6° u. 28″	— 74 C. C. Gas
IV. 0,329	—	—	— 5° — 28″	— 71,5 —

Nach diesen Analysen besteht dieser Chlorkohlenstoff aus:

I.	II.	III.	IV.	
11,174	12,1565	11,6523	11,73	Kohle
88,18	88,18	88,18	88,18	Chlor
99,354	100,3365	99,8323	99,91.	

Bei den mit I. und II. bezeichneten Analysen war der Chlorkohlenstoff aus Chloral mit Aetzbaryt dargestellt, der zur Analyse III. angewendete war durch Destillation von Weingeist mit chlorigsaurem Kalk, und der der 4ten Analyse war vermittelst Essiggeist und chlorigsaurem Kalk gewonnen worden.

Wenn man diese Resultate auf Atome berechnet, so ergiebt sich, dass dieser Körper zusammengesetzt seyn muss aus

2 At. Kohlenstoff	152,875	12,13
6 — Chlor	1106,625	87,87
	1259,500	100,00.

Ich habe noch zu erwähnen, dass dieser Chlorkohlenstoff durch Kalium nicht zersetzt wird, ja man kann ihn sogar ohne Veränderung darüber abdestilliren. In dem Dampf desselben erhitzt, entzündet sich aber das Kalium mit einer Explosion, es bildet sich Chlorkalium und es wird Kohle abgesetzt. Durch ätzende Alkalien wird er nicht zerlegt oder verändert. Weingeist und Aether lösen ihn leicht auf, er wird aus diesen Auflösungen durch Wasser gefällt. Er ist ferner ein auflösliches Mittel für Phosphor, Schwefel und Jod, welche Körper keine zersetzende Wirkung auf ihn ausüben.

Dieser flüssige Chlorkohlenstoff besitzt mit den analogen Verbindungen des Jod und Brom eine so grosse Aehnlichkeit in allen ihren Eigenschaften, dass ich eine gleiche Zusammensetzung für sehr wahrscheinlich halte.

Digitized by Google

Ameisensäure.

Das andere Zersetzungsprodukt des Chlorals durch aetzende Alkalien ist, wie ich erwähnt habe, eine organische Säure, welche in Verbindung der angewendeten Base aufgelöst bleibt.

Wendet man zur Zersetzung des Chlorals Barytwasser an, so schlägt man den überschüssigen Baryt, nachdem der gebildete Chlorkohlenstoff durch Destillation entfernt ist, durch einen Strom von Kohlensäure nieder, erhitzt die ganze Masse zum Sieden, um den aufgelösten kohlensauren Baryt abzuscheiden, filtrirt und dampft zur Krystallisation ab. Man erhält sehr wohl ausgebildete Krystalle, die mit Chlorbaryum gemengt sind. Wenn man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, so erhält man eine saure Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der verdünnten Ameisensäure besitzt; wendet man etwas weniger Schwefelsäure an, als zur vollständigen Zersetzung des Salzes gehört, so ist sie zugleich ganz frei von Salzsäure.

Erhitzt man diese saure Flüssigkeit mit rothem Quecksilberoxyd, so wird dieses sogleich unter heftigem Aufbrausen zu Metall reducirt. Sie bildet mit den Basen Salze, welche, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, reines Kohlenoxydgas liefern, ohne sich dabei zu schwärzen.

Ich muss bei der Characteristik der Ameisensäure einige falsche Thatsachen berühren, die es nur deshalb werth sind, weil sie in einige vorzügliche Handbücher übergegangen sind.

„Löst man nämlich nach Göbel Quecksilberoxyd in „wässriger Ameisensäure auf, so erstarrt die klare Auflösung „auf einmal zu einer glimmerartigen glänzenden Masse, indem „sich das Oxydulsalz in zarten vierseitigen Säulen abscheidet. „Diese Krystalle sind nach dem Trocknen grauschwarz, glän„zend, fett anzufühlen, sie zerfallen beim Stoss in metalli„sches Quecksilber und Ameisensäure, sie lösen sich in war-

gmen Wasser ohne Färbung; doch setzt dieses bald alles „Quecksilber als Oxydul und Oxyd ab, während reine Ameisensäure gelöst bleibt."

Man muss nach dieser Beschreibung erstaunen, wenn man erfährt, dass dieses weisse sogenannte ameisensaure Quecksilberoxydul nichts weiter ist, als Calomel, welcher sich unter den angezeigten Umständen stets bildet, im Fall die Ameisensäure salzsäurehaltig ist.

Bei Anwendung reiner Ameisensäure bemerkt man niemals diese Erscheinungen, sie treten aber sogleich ein, sobald man derselben etwas Salzsäure zusetzt.

Wenn man von dem Gehalt der Ameisensäure an Salzsäure zurück auf die Analyse der Salze schliesst, die Göbel damit dargestellt hat, so muss man billigerweise noch mehr über den bewundernswürdigen Grad von Genauigkeit erstaunen, mit welcher sie mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmen.

Ich habe erwähnt, dass die aus dem Barytsalze durch Destillation erhaltene Säure das Quecksilberoxyd reducirte, indem die Ameisensäure in Kohlensäure verwandelt wurde.

Es ist klar, dass wenn durch Zersetzung des Chlorals mit Alkalien noch eine andere organische Säure, z. B. Essigsäure, gebildet wird, diese, nach der Zersetzung der Ameisensäure, an Quecksilberoxyd oder Oxydul gebunden, zurückbleiben musste. Allein die Flüssigkeit, welche zurückblieb, reagirte nicht sauer und Schwefelalkalien zeigten darin keine Spuren von Quecksilberoxyd an. Nur in dem Fall, wo der Säure etwas Salzsäure beigemischt war, enthielt die, nach Zersetzung der Ameisensäure zurückbleibende, Flüssigkeit höchst geringe Spuren von Sublimat.

Zusammensetzung des Chlorals.

Die Ausmittelung der Zusammensetzung des Chlorals bot

Digitized by Google

eine grosse Menge von Schwierigkeiten dar. Dies bezieht sich nicht auf die Analyse an und für sich, denn diese lässt sich, mit Beachtung der Vorsichtsmaassregeln, die ich bei der Analyse des Chlorkohlenstoffs erwähnt habe, leicht bewerkstelligen; ich meine damit den Umstand, die Zahlenresultate mit den Zersetzungsprodukten und der theoretischen Zusammensetzung in Uebereinstimmung zu bringen. Dies hängt, wie man leicht erachten wird, lediglich mit der Reinheit des angewendeten Chlorals zusammen; allein diese Reinheit konnte durch kein anderes Mittel als die Analyse geprüft werden, so dass, wenn irgend eine Operation vorgenommen wurde, welche den Zweck hatte, das Chloral von Wasser, Alkohol oder noch anhängender Salzsäure zu befreien, erst die Analyse Aufschluss gab, ob dieser Zweck erreicht worden war, oder nicht. Das Chloral wird, wie ich erwähnt habe, durch Waschen mit Schwefelsäure und Destillation über ätzenden Kalk oder Baryt, von Wasser, Alkohol und anhängender Salzsäure gereinigt; die Analyse desselben fiel nicht befriedigend aus und die ganze Behandlung musste wiederholt werden, da es nicht vermieden werden kann, dass dem Chloral, dieser Behandlungsart nach, nicht eine kleine Quantität Salzsäure anhängt, und wenn es über ätzenden Baryt rectificirt wird, wohl diesen Salzsäuregehalt verliert, aber dafür wieder eine entsprechende Menge des durch die Verbindung der Wasserstoffsäure mit dem Baryt neugebildeten Wassers aufnimmt, so musste es nach der Rectification über Baryt oder Kalk aufs neue mit Schwefelsäure gewaschen und für sich rectificirt werden.

Auf diese Weise sind die folgenden Analysen entstanden, deren Unterschiede in dem eben angeführten ihre Erklärung finden; sie sind in der Reihenfolge zusammengestellt, in der sie gemacht worden sind.

I.	0,315	lieferten bei	0°	und	27″,4‴,5	—	98	C. C. Gas.	
II.	0,2915	—	—	1°	—	27″,4‴,5	—	89	—
	0,5045 Grm. lieferten 1,461 Chlorsilber.								
III.	0,472	lieferten bei	6,4°	und	27″,7,3‴	—	158	—	
IV.	0,360	—	—	6,4°	—	27″,8,5‴	—	120 —	
	1,037 Grm. lieferten 2,925 Chlorsilber.								
V.	0,341	lieferten bei	7°	und	28″	—	127	—	
VI.	0,3265	—	—	4°	—	28″	—	122 —	
	0,947	—		2,679 Chlorsilber.					

Diese Resultate geben in 100 Th. ausgedrückt folgende Zusammensetzungen:

	I. II.	III. IV.	V. VI.
Carb.	16,654	17,636	20,009
Chlor	71,296	69,569	69,863
Oxyg.	12,050	12,795	10,128.

Wenn man das Mittel von allen Kohlenstoff und Chlorbestimmungen nimmt, so erhält man folgende Zahlen:

18,099 Kohlenstoff,
70,242 Chlor,
11,659 Sauerstoff,
100,000.

Wenn man diese Zahlen auf Atome berechnet, so stimmen sie genau mit folgender Zusammensetzung:

9 At. Kohle	= 687,933	—	18,37
12 At. Chlor	= 2655,900	—	70,09
4 At. Oxyg.	= 400,000	—	11,54
1 At. Chloral	= 3743,833		100,00.

Man ersieht leicht aus dieser Zusammensetzung, dass das Chloral, indem es sich zersetzt, gänzlich in Chlorkohlenstoff und Ameisensäure zerfällt; da man aber auf die angeführten Analysen, mit geringen Abänderungen, noch zwei andere Formeln berechnen kann, so war es von Wichtigkeit, zu er-

Digitized by Google

fahren, in welchem Verhältniss hier Chlorkohlenstoff und ameisensaures Salz entsteht, oder was das nämliche ist, in welchem Verhältniss das gebildete Chlormetall zu dem ameisensauren Salze steht. Um dieses auszumitteln, habe ich eine bestimmte Menge Chloral mit Aetzbaryt und Wasser gekocht; der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure entfernt, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, um den aufgelösten kohlensauren Baryt niederzuschlagen und filtrirt.

Nach dieser Behandlung blieb also in der Flüssigkeit, Clorbaryum und ameisensaurer Baryt aufgelöst; sie wurde abgedampft und der trockne Rückstand in einer Platinschale bis zur Zersetzung des organischen Salzes geglüht. Aus der geglühten Masse, die Chlorbaryum und kohlensauren Baryt enthielt, wurde das erstere Salz mit Wasser ausgezogen, die Auflösung bis zur Trockne abgedampft und das Gewicht des Chlorbaryums bestimmt. Der kohlensaure Baryt, welcher aus dem ameisensauren Baryt entstanden war, wurde in Salzsäure aufgelöst und auf dieselbe Weise als Chlorbaryum bestimmt.

4,130 Chloral lieferten auf diese Art 1,355 Chlorbaryum; der Baryt des ameisensauren Salzes, ebenfalls in Chlorbaryum verwandelt, betrug 2,920 Grm. Das Chlor des Chlorbaryums verhielt sich zu dem Chlor des Chlorals = 1 : 6 und die Menge des erzeugten Chlorbaryums zu dem gebildeten ameisensauren Baryt = 1 : 2,15. Dieser Versuch, so wenig er auch auf strenge Genauigkeit Anspruch machen darf, indem die Reinheit des dazu verwendeten Chlorals nicht verbürgt werden kann, scheint mir nichtsdestoweniger den Vorgang der Zersetzung des Chlorals auf die folgende Weise zu bestätigen.

Wenn man von 12 Chlor 9 Carb. 4 Oxyg.
10 — 4 — abzieht, so bleiben
2 Chlor 5 Kohle 4 Sauerstoff, welche durch Zersetzung des Baryts 1 At. Chlorbaryum und 5 At. Kohlenoxyd oder $2\frac{1}{2}$ At. Ameisensäure lieferten.

Digitized by Google

Dieser Theorie nach verhält sich das Chlor des Chlorbaryums zu dem des Chlorals = 1:6 und des Chlorbaryums zu dem ameisens. Baryt = 1:2½. Ich habe die Analysen des Chlorals in dem Grade vervielfältigt, dass die abweichenden Resultate mich noch jetzt über die wahre Zusammensetzung in Unwissenheit lassen. Ich habe die angeführte Formel nur deshalb vorgezogen, weil das Verhalten des Chlorals sich durch keine andere befriedigender entwickeln lässt. Diese Ungewissheit ist eine Folge von der Unmöglichkeit, das wahre Atomgewicht dieser Art Körper aufzufinden. Andere Wege der Analyse, welche die Zeit und das Fortschreiten der Wissenschaft von selbst hervorbringt, werden diese Ungewissheit verringern.

Untersuchung des durch Zersetzung des wasserhaltigen Chlorals entstehenden weissen Körpers.

Ich habe erwähnt, dass beim Vermischen des Chlorals mit Wasser sich Wärme entwickelt, und dass es zuerst zu einem Haufwerk von Krystallen erstarrt, die nach weiterem Zusatz von Wasser sich in eine weisse flockige Materie verwandeln.

Die Erzeugung dieser weissen Substanz scheint von besonderen Umständen abzuhangen. Ganz frisch bereitetes Chloral giebt beim Zusatz von Wasser diesen weissen Körper nicht immer. Lässt man es aber einige Tage stehen, so bleibt die Bildung desselben nie aus.

Versetzt man Chloral mit weniger Wasser als nöthig ist, um Krystallisation zu bewirken, so erstarrt ein Theil davon nach einigen Tagen zu einer weissen ganz festen Masse.

Direct erhält man diesen weissen Körper, wenn man den mit Chlor gesättigten Alkohol mit Schwefelsäure vermengt und einige Stunden an der Luft in einem offnen oder ver-

Digitized by Google

schlossenem Gefässe stehen lässt. Das abgeschiedene Chloral erstarrt in diesem Fall gänzlich zu einer weissen festen porzellanartigen Masse.

Nach dieser Verfahrungsweise dargestellt wird der weisse Körper von überschüssigem Chloral und anhängender Schwefelsäure durch anhaltendes Waschen mit siedendem Wasser gereinigt, in welchem er nur in sehr geringer Menge auflöslich ist. Der weisse Körper trocknet an der Luft zu einem blendend weissen Pulver aus, welches einen geringen, aber eigenthümlich ätherartigen Geruch besitzt.

In kaltem Wasser, in siedendem Alkohol und Aether ist er unauflöslich. Durch Salpetersäure wird er unter Aufbrausen zersetzt. Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und destillirt, geht eine klare farblose Flüssigkeit über, welche alle Eigenschaften vom Chloral besitzt, aber nach mehreren Stunden oder Tagen wieder zu demselben weissen Körper erstarrt. Bei dieser Destillation scheint aber ein kleiner Theil zersetzt zu werden, denn die Schwefelsäure schwärzt sich und das Destillat enthält freie Salzsäure. Ganz dieselbe Erscheinung bemerkt man, wenn Chloral mit Schwefelsäure gemengt der Destillation unterworfen wird, die Schwärzung und Salzsäurebildung tritt aber nur dann ein, wenn alles Chloral übergegangen ist, und scheint sich auf dasjenige zu beschränken, was die Schwefelsäure aufgelöst hatte. Destillirt man den weissen Körper für sich, so erhält man ein dickflüssiges, dem Chloral ähnliches Produkt, welches nach einiger Zeit wieder zu dem unauflöslichen Körper erstarrt.

In ätzenden Alkalien löst er sich leicht auf, er wird davon vollkommen zersetzt. Unter die Produkte, welche hier entstehen, gehört Ameisensäure und Chlorkohlenstoff, allein ihre Bildung ist nach Verhältniss des Alkalis und seiner Concentration verschieden. Bei Anwendung von Kalihydrat bemerkt man keinen Chlorkohlenstoff, oder sehr

Digitized by Google

wenig, statt dessen aber scheint sich ein anderer Körper zu erzeugen, der sich in dem Alkali mit brauner Farbe auflöst. In dem Fall wo sich, durch Zersetzung des weissen Körpers durch Alkalien, Chlorkohlenstoff erzeugt, bleibt auch die Flüssigkeit klar und farblos; diese Zersetzung liefert aber stets Ameisensäure. Die Analyse lässt sich auf die gewöhnliche Art sehr leicht bewerkstelligen. Das Chlor wurde durch Glühen mit gebranntem Kalk, so wie bei der Analyse des Chlorkohlenstoffs, die Kohle und der Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd ausgemittelt.

0,500 Grm. lieferten 1,360 Chlorsilber = 67,102 p. C. Chlor;
0,300 — — ferner bei 27″.7,5‴ und 6,4° = 100,6 C. C. Kohlensäure.

Das rückständige Kupferoxyd in Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, gab 0,820 Chlorsilber = 67,102 p. C. Chlor, 0,400 Grm. gaben ausserdem bei 7° und 27″,7‴ = 143 C. C. Gas. Dieselbe Quantität gab in einer dritten Analyse genau das nämliche Resultat.

Bei beiden letzteren Analysen wurden bei jeder 0,042 Wasser erhalten = 10,5 p. C.

Der weisse Körper, der zu den beiden ersten Analysen verwandt wurde, war aus Chloral durch Wasser erhalten worden; bei der dritten war er aus dem durch Chlor zersetzten Alkohol direct durch Vermischung desselben mit Schwefelsäure und Stehenlassen gewonnen.

Auf 100 Theile berechnet, erhält man:

I.		II. u. III.	
17,686	—	17,603	Kohle,
67,102	—	67,102	Chlor,
1,166	—	1,166	Wasserstoff,
14,046	—	14,046	Sauerstoff.

Digitized by Google

Diese Analyse lässt sich mit zwei Formeln in Uebereinstimmung bringen; die Versuche, welche ich zur Bewahrheitung der einen oder andern anstellte, waren aber nicht entscheidend genug, um einer davon den Vorzug zu geben.

Nach der Formel $Ch^{12}\ C^{9}\ O^{4} + 2\ O\ H^{2}$ erhält man in 100 Theilen:

66,91 Chlor,
17,83 Kohlenstoff,
0,62 Wasserstoff,
14,64 Sauerstoff.

Nach der Formel $Chl^{4}\ C^{3}\ O^{2}\ H^{2}$ erhält man:

66,709 Chlor,
17,280 Kohle,
0,94 Wasserstoff,
14,98 Sauerstoff.

Mit der ersteren stimmt der gefundene Wasserstoffgehalt nicht überein, denn dieser ist beinahe doppelt zu gross. Der Wasserstoffgehalt ist aber in allen Fällen geringer, als ihn die Analyse angiebt, denn zu dem erhaltenen Wasser ist noch das hygroskopische Wasser des Kupferoxydes hinzugekommen. Ich habe dieselbe Quantität Kupferoxyd, die zu obigen Analysen genommen wurde, frisch ausgeglüht nach dem Erkalten sogleich in eine Röhre gefüllt und gerade so wie bei einer organischen Analyse behandelt. Es wurden hierbei 0,015 Grm. hygroskopisches Wasser erhalten. Zieht man diese 0,015 Grm. Wasser von den 0,042 Grm. ab, so erhält man für 100 Theile 6,75 Wasser oder 0,75 p. C. Wasserstoff; diese Quantität ist immer noch grösser als die theoretische Zusammensetzung ergiebt.

Wäre diese Formel für das Atomenverhältniss des weissen Körpers richtig, so wäre er als ein Hydrat des Chlorals mit 2 Atomen Wasser zu betrachten.

Nach der zweiten Formel wäre die Bildung des weissen Körpers mit einer gänzlichen Zersetzung des Chlorals verknüpft.

Digitized by Google

In der That besitzt die Flüssigkeit, die zurückbleibt, wenn man Chloral so lange mit Wasser vermischt, bis sich der weisse Körper abgeschieden hat, eine saure Reaction, allein das Wasser, womit derselbe gewaschen wird, verliert diese saure Reaction nicht, auch wenn das Waschen noch so lange fortgesetzt wird; durch das Waschen selbst scheint er also ebenfalls zersetzt zu werden.

Oel des ölbildenden Gases.

Ohne mich bei der bekannten Bereitungsart des Oels zu verweilen, bemerke ich blos, dass es durch trocknes Zusammenbringen von Chlor mit ölbildendem Gas dargestellt wurde. Man leitete das ölbildende Gas zuvor durch ein Gefäss, welches mit concentrirter Kalilauge angefüllt war, um es von beigemischter schwefligen Säure zu befreien. Sobald sich beide Gasarten trocken verbinden, bemerkt man die Bildung von einer nicht unbeträchtlichen Menge Chlorwasserstoffsäure. Ich habe früher (S. *Geiger's und Liebig's Magaz. für die Pharmacie XXXIV. S.* 49.) einige Versuche über diesen Körper angestellt und dabei gefunden, dass sich gleiche Volumina dieser Gase verdichten; ich habe dabei bemerkt, dass das Wasser, über welchem die Verbindung vor sich ging, schwach sauer wird; ich habe damals die hier erzeugte Salzsäure auf Rechnung des Alkohols oder Aetherdampfes geschrieben, welche beide das ölbildende Gas stets begleiten.

Das Oel ist gelblich oder graulich gefärbt, so wie man es auf die angegebene Art erhält; es ist aber in diesem Zustande nicht rein, sondern es enthält zwei Verbindungen, wovon die eine durch heisses Wasser, durch Kali und Schwefelsäure zersetzt wird, während die andere von diesen Substanzen durchaus keine Veränderung erfährt. Wenn man es mit Wasser abwäscht und dieses Wasser mit Kali erhitzt, so

Digitized by Google

nimmt es eine bräunliche Farbe an, gerade so wie das Waschwasser bei dem sogenannten schweren Salzäther, nur ist die Farbe heller.

Durch Kali wird das ungereinigte Oel ebenfalls braun, durch Schwefelsäure schwarz und stösst Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure aus.

Destillirt man das unreine Oel mit viel Wasser, so verschwindet ein Theil davon, das wässrige Destillat enthält eine Menge freier Salzsäure und Essigäther; der ölige Körper, welcher mit überdestillirt, wird aber von Kali und Schwefelsäure nicht weiter verändert.

Ich habe den öligen Körper, welcher bei der Destillation des unreinen Oels mit übergegangen war, mit concentrirter Kalilauge und alsdann mit Wasser so lange gewaschen, bis er vollkommen klar und durchsichtig wurde. Bei dem Behandeln mit Kalilauge wird er nämlich trübe und undurchsichtig.

Er wurde alsdann vermittelst eines Hebers von dem darüberschwimmenden Wasser getrennt, mit dem 6—8fachen Vol. concentrirter Schwefelsäure vermengt und das Ganze erwärmt. Bei der Destillation bemerkte man eine geringe Entwickelung von Salzsäure und das Vitriolöl bräunte sich. Das Oel wurde deshalb aufs neue mit Wasser gewaschen und, um es vollkommen wasserfrei zu erhalten, mit Vitriol vermischt und darüber abgezogen. Bei dieser zweiten Destillation blieb das Oel und die Schwefelsäure wasserhell und man bemerkte keine Spur von Salzsäure. In diesem reinen Zustande besitzt das Oel ein specifisches Gewicht von 1,247 bei 18° C., sein Siedepunkt ist 82,4° C. In Beziehung auf die Bestimmung des Siedepunkts dieser Flüssigkeit habe ich eine Beobachtung gemacht, die zu auffallend ist, dass ich sie übergehen könnte. Die angegebene Temperatur ist nämlich bestimmt worden, indem man das wasserfreie Oel in einem trocknen Kolben, in welchem man zugleich einige Stückchen Platin gebracht hatte, erhitzte.

Digitized by Google

Da das Oel beim Erhitzen mit Wasser keine Veränderung erleidet, so schien ein Wassergehalt hierbei ganz gleichgültig zu seyn. Wenn aber dieser Körper mit Wasser übergossen, und dieses alsdann bis zum starken Sieden des Oels, welches darin herumschwimmt, erwärmt wird, so steigt die Temperatur des Wassers nie höher als 75,66° C.

Ich habe dieselbe Erfahrung bei der Bestimmung des Siedepunktes des erwähnten Chlorkohlenstoffs gemacht. Dieser Körper siedet bei 60,8°; wenn man ihn aber mit Wasser erhitzt, so ist die Temperatur nicht höher als 57,3°. Den Geruch und den übrigen Eigenschaften des Oels nach, habe ich geglaubt, dass es mit dem erwähnten Chlorkohlenstoff identisch sey, allein es ist sowohl nach seiner Zusammensetzung, als seinem Siedepunkte und specifischen Gewichte von diesem Körper durchaus verschieden.

Wie man weiss, erhält man, nach Wöhler's Versuchen, ebenfalls diesen Körper, wenn man ölbildendes Gas mit mehreren Chloriden, und hauptsächlich mit Antimonsuperchlorid zusammenbringt. Da nach dieser Bereitungsart sich ebenfalls der erwähnte Chlorkohlenstoff bilden könnte und dieser den äussern Eigenschaften nach von dem Oel des ölbildenden Gases nicht leicht unterschieden werden kann, so schien es wichtig genug, durch neue Versuche darüber zu entscheiden. Wöhler fand nun bei Wiederholung seiner Versuche, dass in der That der Körper, welcher hier entsteht, mit dem Oel des ölbildenden Gases vollkommen gleiche Eigenschaften besitzt.

Das Oel lässt sich leicht entzünden und brennt mit gelblich weisser Flamme, deren unterer Saum stets grün gefärbt ist.

Wenn man in einer trocknen Glasröhre Kalium mit dem Oel übergiesst, so entwickeln sich beständig Gasblasen; bei schwachem Erwärmen nimmt die Gasentwicklung zu, das Kalium blähet sich plötzlich zu seinem vielfachen Volumen auf

Digitized by Google

und es bildet sich eine weisse poröse Masse, von welcher alles übrige Oel eingesaugt wird. Das sich entwickelnde Gas brannte mit einer trüben Flamme, welche, wahrscheinlich von beigemischtem Oeldampf, grün gefärbt war; das Gas, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur entwickelte, war nicht leuchtend, es brannte mit einer blassen, rein grünen Flamme. Das beim Erwärmen entwickelte Gas wird zum Theil durch Chlor verdichtet, es scheint ein Gemenge von Wasserstoff mit ölbildendem Gas zu seyn. Uebergiesst man die rückbleibende poröse Masse mit Wasser, so scheidet sich ein grosser Theil des Oels wieder ab, es ist aber undurchsichtig und weiss. Auch wenn man einen grossen Ueberschuss von Kalium nimmt, so dass die rückbleibende Masse sich entzündet, wenn man Wasser darauf giesst, so bleibt nichtsdestoweniger, ein grosser Theil des Oels unzersetzt; es geschieht aber meistens, dass bei einem Ueberschuss von Kalium eine Explosion bei der Erwärmung entsteht. Es ist möglich, dass das rückbleibende Oel eine andere Zusammensetzung besitzt.

Ich habe das reine Oel des ölbildenden Gases der Analyse unterworfen; das Chlor wurde wie bei der Analyse des Chlorkohlenstoffs und der Kohlen- und Wasserstoff durch Verbrennung mit Kupferoxyd auf die gewöhnliche Art bestimmt.

0,951 lieferten 2,748 Chlorsilber = 71,33 p. C. Chlor.

I.	0,355 Grm. bei	27″.9,3‴	—	8,6°	=	158 C. C. Gas
II.	0,3215 —	— 27″.9,3‴	—	7°	=	139 —
III.	0,211 —	— 27″.4,‴	—	2°	=	92,8 —
IV.	0,1545 —	— 27″.4,‴	—	1°	—	67 —

Bei der dritten und vierten Analyse wurden bei der ersten 0,051 und bei der andern 0,069 Grm. Wasser erhalten.

Zuletzt wurde, um die Quantität Wasser mit grösserer Genauigkeit bestimmen zu können, 0,502 Grm. Oel mit Kupferoxyd verbrannt und davon 0,170 Grm. Wasser erhalten.

Digitized by Google

Diesen Analysen nach ist erhalten worden:

Kohlenstoff.		Wasserstoff.	
I.	23,4136 p. C.	III.	3,6785 p. C.
II.	22,8773	IV.	3,6677
III.	23,32	V.	3,7628
IV.	23,7433		

Von 100 Theilen Oel sind darnach im Mittel 3,70 Wasserstoff erhalten worden. Nach der gewöhnlichen Ansicht besteht aber diese Verbindung aus gleichen Atomen Chlor und Kohlenwasserstoff, und man hätte von 100 Theilen 4,02 Theile Wasserstoff erhalten müssen. Man kann hier einwerfen, dass der Unterschied von 3,70 und 4,02 nicht gross ist und leicht in einem Fehler der Analyse liegen kann. Allein diese Zahl wurde durch drei übereinstimmende Versuche erhalten, und man muss erwägen, dass, der Natur dieser Analysen nach, wenn das Oel 4 p. C. Wasserstoff in der That enthält, man 4 und einen Bruchtheil mehr hätte erhalten müssen. Das Kupferoxyd, womit die Verbrennung bewerkstelligt wird, kann in die Röhre nicht heiss eingefüllt werden, weil die Kugel, worin die Substanz eingeschlossen ist, offen bleibt; es ist mithin klar, dass zu dem Wasser, welches die Verbrennung des Wasserstoffs liefert, noch dasjenige Wasser hinzukommt, welches das Kupferoxyd während seinem Erkalten angezogen hatte. Wenn man aber in diesem Fall auch annimmt, dass das Kupferoxyd absolut wasserfrei gewesen ist, so wären immer noch 15 Millegrm. verloren gegangen. Diess halte ich durchaus nicht für wahrscheinlich, da man, wie bemerkt, wenigstens 30 Millegrm. Wasser auf 0,502 Gram., anstatt 0,170, nämlich 0,200 Gram., hätte mehr erhalten müssen, wenn das Oel 4 p. C. Wasserstoff in der That enthielte.

Wenn man bei dem Wiegen der Chlorcalcium-Röhre,

worin das Wasser aufgefangen worden ist, nicht auf den Umstand Rücksicht nimmt, dass es nach vorangegangener Verbrennung mit Kohlensäure angefüllt ist, so wird man immer ein unrichtiges Resultat erhalten; man darf nie versäumen, die Chlorcalcium-Röhre von der Kohlensäure zu entleeren, indem man mit dem Munde etwas Luft hindurchzieht.

Betrachtungen anderer Art geben dieser Analyse noch einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit. Es ist nämlich gewiss, dass bei der Einwirkung des Chlors auf das ölbildende Gas, Chlorwasserstoffsäure gebildet wird; man kann diese dem Aetherdampfe zuschreiben, welcher das Gas stets begleitet; ich habe diess auch früher gethan, allein bei näherer Betrachtung hat man keinen Grund anzunehmen, dass der Aetherdampf leichter als das ölbildende Gas zersetzt wird.

Ich habe gegen diese Zusammensetzung des Oels noch einen andern sehr wichtigen Einwurf zu heben; diess ist die Erfahrung, die man gemacht hat, dass es bei Gegenwart von Wasser und Sonnenlicht in Salzsäure und Essigäther zerfällt.

Diese Erfahrung ist richtig, wenn sie auf das ungereinigte Oel bezogen wird, denn diess scheint in der That noch eine Verbindung zu enthalten, die mit Wasser in die erwähnten Produkte zerlegt wird, denn man erhält sie nicht blos durch die Einwirkung des Sonnenlichtes, sondern auch geradezu wenn das ungereinigte Oel mit Wasser destillirt wird.

Vollkommen reines Oel wird aber durch Destillation mit Wasser nicht im Geringsten zersetzt, auch habe ich bei der Aussetzung desselben mit Wasser an das Sonnenlicht nicht bemerkt, dass das Wasser eine saure Reaction angenommen hätte.

Dieser Versuch wurde freilich im Winter angestellt, allein gehört dazu noch Sommerwärme, so hat man das Sonnenlicht nicht nöthig.

Ich glaube überhaupt, dass sich die räthselhaften Wirkun-

Digitized by Google

gen des Sonnenlichts auf Wärmephenomene reduciren lassen, die lebenden organischen Wesen hierbei ausgeschlossen. Es ist mir begegnet, dass Flaschen, welche mit Chlor und Wasserstoffgas gefüllt waren, mir in der warmen Hand explodirt sind, an Orten, wo kein Sonnenstrahl darauf fallen konnte. Ich will noch eine andere Stütze dieser Meinung anführen.

Jedermann weiss, dass wenn Chlorgas im Sonnenlicht durch das Oel des ölbildenden Gases geleitet wird, man Salzsäure und festen Chlorkohlenstoff erhält.

Man kann diesen Körper aber eben so leicht gewinnen, wenn man das Oel mit Chlor sättigt und es dabei beständig seinem Siedepunkt nahe hält. Mit dem Hineinleiten des Chlors fährt man so lange fort, bis sich keine Salzsäure mehr bildet.

Man erhält eine bedeutende Menge Chlorkohlenstoff, welcher bei dem Erkalten aus der Flüssigkeit herauskrystallisirt, sie enthält aber noch mehr wie die Hälfte ihres Gewichts von diesem Körper, den man durch starkes Abkühlen daraus abscheiden kann; es ist mir aber nie gelungen, alles Oel in festen Chlorkohlenstoff zu verwandeln; man sieht davon den Grund nicht ein, wenn es eine gleichförmige Verbindung ist, wie man gewöhnlich annimmt.

Es fällt mir so schwer wie jedem andern, sich von einer einfachen Vorstellungsweise loszureissen, an die man gewöhnt ist; wenigstens habe ich mir alle Mühe gegeben, um meine eigenen Versuche zu widerlegen, wiewohl ohne Erfolg.

Nach den erwähnten Analysen lässt sich das Oel des ölbildenden Gases als eine Verbindung von 1 Atom des beschriebenen Chlorkohlenstoffs mit einer andern betrachten, die aus 3 Atomen Salzsäure und 6 Atomen ölbildendem Gas besteht; das Verhältniss seiner Elemente würde darnach seyn:

$$\left.\begin{array}{lll} 8 \text{ Atomen} & & \text{Kohlenstoff} \\ 8 & — & \text{Chlor} \\ 15 & — & \text{Wasserstoff} \end{array}\right\} =$$

Digitized by Google

$$= 1 \text{ At. Chlorkohlenstoff} = Chl^5 + C^2$$
$$3 \text{ — Salzsäure} = Chl^3 + H^3$$
$$6 \text{ — Kohlenwasserstoff} = C^6 + H^{12}$$
$$\overline{Chl^8 + C^8 + H^{15}}$$

Chlor und Aether.

Bei den Versuchen über die öligen Körper, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Alkohol und Schwefeläther entstehen, muss ich mich mit der Hervorhebung des allgemeinen Resultates begnügen, dass sie weder unter sich noch mit dem Oel des ölbildenden Gases, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, mit einander in Beziehung stehen. Während dieser Arbeit sind mir nämlich von Herrn Dumas analytische Resultate einer ganz gleichen Arbeit, mit welcher er sich beschäftigt, brieflich mitgetheilt worden; diess muss mich natürlich abhalten, meinem ausgezeichneten Freunde, dessen Talente in allen Landen eine so gerechte Anerkennung finden, vorzugreifen; ich habe deshalb die meinigen zurückbehalten.

Die Sättigung des Aethers mit Chlor ist eine Operation, welche bei gewöhnlicher Temperatur nicht ausgeführt werden kann, und es kann dabei die Entzündung einer jeden Blase Chlorgas in dem sich erwärmenden Aether nicht vermieden werden. Ein Theil davon wird ganz zersetzt, so dass man zuletzt eine schwarze theerartige Masse übrig behält. Ich habe das Entzünden des Aethers in dem Chlorgas auf die Weise verringern, aber doch nicht ganz vermindern können, dass ich ihn bis auf — 10° abkühlte.

Wenn der grösste Theil des Aethers mit Chlor gesättigt ist, so hört die Entzündlichkeit auf, bei dem weiteren Durchleiten des Chlors wurde die Flüssigkeit bis zum Sieden erwärmt, und so lange damit fortgefahren, als man noch Salzsäure Bildung bemerkte.

Das ölartige Produkt, nachdem es rectificirt worden, be-

Digitized by Google

sitzt einen eigenthümlichen aromatischen, dem festen Chlorkohlenstoff ähnlichen Geruch. Durch Waschen mit Wasser nimmt sein Volumen nicht ab, eben so wenig durch Behandlung mit concentrirter Kalilauge.

Mit Vitriolöl kalt geschüttelt, schwimmt es oben auf, nur wird es davon nicht verändert. Damit destillirt bemerkt man Salzsäure Entwickelung, ein kleiner Theil davon wird zersetzt, der übrige geht unverändert über, die Schwefelsäure schwärzt sich. Vermischt man diese Verbindung mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, so entsteht ein starker Niederschlag von Chlorkalium, setzt man alsdann viel Wasser hinzu, so schlägt sich ein ölartiger Körper von aromatischem Geruch nieder, der wahrscheinlicherweise ein neuer Chlorkohlenstoff ist. Sein specifisches Gewicht ist 1,611; er siedet bei 139° C.

Schwerer Salzäther.

Mit diesem Namen bezeichnet man gewöhnlich den öligen Körper, den man durch Destillation von Schwefelsäure, Braunstein, Kochsalz und Alkohol erhält, und der zurückbleibt, oder den man erhält, wenn Alkohol kalt mit Chlor gesättigt, mit Wasser vermischt und der sich abscheidende ölige Körper so lange damit gewaschen wird, bis sich nichts mehr davon auflöst.

Die freie Salzsäure, welche diesem Körper anhängt, darf man ihm, ohne dass er verändert wird, durch Kali nicht entziehen. Am leichtesten befreit man ihn davon, wenn man ihn mit Wasser vermischt und über feingepulvertem Braunstein rectificirt.

Man erhält von diesem Körper die grösste Menge, wenn man den mit Chlor kalt gesättigten Alkohol mit seinem gleichen Volum Wasser vermischt, und ohne den niederfallenden öligen Körper abzusondern, geradezu über Braunstein rectificirt.

Man bemerkt dabei eine besondere Erscheinung, der Braunstein scheint sich nämlich in der sehr sauren Flüssigkeit zu einem dunkelgrünen Liquidum aufzulösen, nach einigen Sekunden wird aber das Gemenge hellbraun, es erhitzt sich bis zu dem Grade, dass Entzündung mit rother Flamme eintritt. Um eine Explosion zu vermeiden, muss man die Retorte in kaltes Wasser stecken oder dem Gemenge nach und nach noch etwas kaltes Wasser zusetzen.

Bei der Destillation geht zuerst eine Flüssigkeit über, welche reich an Essigäther ist, so dass man ihn sogar abscheiden kann, wenn man sie vorher über Chlorcalcium rectificirt und nachher Wasser zusetzt.

Bei fortgesetzter Destillation erhält man reinen säurefreien schweren Salzäther, der vom Wasser keine weitere Veränderung erleidet. Sobald aller schwerer Salzäther übergegangen ist, überzieht sich der Hals der Retorte und die ganze innere Fläche der Vorlage mit feinen durchsichtigen Nadeln, die in allen ihren Eigenschaften mit dem festen Chlorkohlenstoff übereinstimmen. Diese Erscheinung ist nie ausgeblieben.

Durch Schwefelsäure wird er zersetzt, ich habe die näheren Umstände dieser Zersetzung schon früher mit einigen Worten angedeutet. Vermischt man ihn mit einer Auflösung von Kali in Alkohol, und setzt alsdann Wasser zu, so erhält man den beschriebenen Chlorkohlenstoff, der sich in öligen Tropfen abscheidet.

Uebergiesst man in einer Retorte Kalihydrat mit diesem schweren Salzäther, so erhitzt er sich damit sehr stark, er kommt in heftiges Sieden und man erhält einen neuen öligen Körper, dessen Eigenschaften von denen des schweren Salzäthers sehr verschieden sind.

Der schwere Salzäther siedet bei 112° C., doch schien mir dieser Siedepunkt veränderlich zu seyn; sein specifisches Gewicht ist 1,227 bei 18° C. Der ölige Körper, den man durch

Destillation mit Kali daraus erhält, siedet bei 104°, und sein specifisches Gewicht ist 1,074 bei 18°; das letztere ist ohne weitere Reinigung, Waschen mit Wasser u. s. w. bestimmt worden.

Chlor und Essiggeist.

Ehe ich den Essiggeist der Behandlung mit Chlor unterwarf, schien es mir von Wichtigkeit zu seyn, seine Zusammensetzung mit Genauigkeit auszumitteln.

Von diesem Körper haben Macaire und Marcet eine Analyse bekannt gemacht. Diese Chemiker haben gefunden, dass er in 100 Theilen aus

55,30	Kohlenstoff,
8,20	Wasserstoff,
36,50	Sauerstoff

bestehe; über die Reinheit der zur Verbrennung verwendeten Substanz lässt sich kein Urtheil fällen, denn sie haben weder den Siedepunkt noch das specifische Gewicht davon angegeben.

Derosne	hat sein spec. Gewicht zu	0,79
Proust	— — — — —	0,88
Chenevix	— — — — —	0,78
Trommsdorff	— — — —	0,75
Gmelin	— — — — —	0,822

gefunden. Sein Siedepunkt ist nach

Chenevix	— — — —	59° C.
nach L. Gmelin	— — — —	56,25° C.

Nach den gewöhnlichen Vorschriften wird das Produkt der Destillation von Bleizucker mit Kali vermischt, worauf sich der Essiggeist abscheidet; alsdann von dem brenzlichen Oel getrennt und entweder über kohlensaures Kali oder über Chlorcalcium rectificirt.

Nach Gmelin zieht man das Destillat über Kalkbrei und sodann zweimal zur Verharzung des brenzlichen Oels über

chlorigsauren Kalk ab. Die Rectification über chlorigsauren Kalk muss man aber durchaus vermeiden, weil dieser Körper den Essiggeist gänzlich zersetzt und ihn mit einem andern Produkte verunreinigt.

Die neuste Arbeit über diesen Körper ist von Mateucci in den *Annales de Chim. XXXXVI. p.* 129. bekannt gemacht worden. Seine Versuche haben den Ansichten über die Zusammensetzung des Essiggeistes eine ganz neue Richtung gegeben.

Mateucci hat den Essiggeist, von welchem er aber weder den Siedepunkt noch das specifische Gewicht angegeben, einer neuen Analyse unterworfen. Seine Zusammensetzung ist nach M. in 100 Theilen:

6,4039 = 3 Vol. Hydrogen,
59,8600 = 5 — Carbon,
33,7361 = 1 — Oxygen,

und er lässt sich nach ihm betrachten, als eine Verbindung von Essigsäure mit 6 Proportionen ölbildenden Gas oder einem Körper, der dieselbe Zusammensetzung wie dieses Gas besitzt.

„Nach Mateucci wird der Essiggeist, sich „selbst überlassen, zersetzt; eine Aussetzung von „einigen Minuten an der Luft reichen oft hin, „um ihn sauer und milchig zu machen; es bil„det sich Essigsäure und eine Substanz von öl„artiger Beschaffenheit.

„Mit Kali und Kalk zersetzt er sich ebenfalls in der Wär„me; diese Basen werden in essigsaure Salze verwandelt und „man erhält dieselbe ölartige Substanz.

„Durch Chlor wird er ebenfalls in einen ölartigen Kör„per zersetzt, der bei Zusatz von Wasser beinahe fest wird. „Das Wasser nimmt Salzsäure und Essigsäure auf.

„Mateucci hält die durch Chlor erzeugte ölähnliche „Substanz für eine Verbindung von Kohlenstoff und Wasser-

Digitized by Google

„stoff analog dem Naphthalin oder dem Weinöl, er hat darin „kein Chlor entdecken können."

Nach diesen Versuchen hätten alle früheren Darstellungsarten keinen Essiggeist, sondern blos den ölartigen Körper liefern dürfen.

In diesen Versuchen, von welchen ein ausgezeichneter französischer Chemiker sagt, der die Analyse des Essiggeistes ebenfalls gemacht hatte, dass sie nichts zu wünschen übrig lassen (*Annal. de Chim. XLVII.* 203), ist jedes Wort ein Irrthum. Ich habe sie mit der grössten Behutsamkeit wiederholt, und kann in Wahrheit die Möglichkeit nicht begreifen, wie man zu denselben Resultaten und Schlüssen gelangen kann.

Wenn man Bleizucker der trocknen Destillation unterwirft, so erhält man zuerst mit dem Krystallwasser des Salzes etwas Essigsäure. Wenn man alsdann die Vorlage wechselt, so geht ein brennbares kaum gefärbtes Liquidum über, welches schwach sauer reagirt. Es wird nun im Wasserbade abgezogen, das Destillat mit einem gleichen Volum Wasser vermischt und aufs neue rectificirt; man setzt der übergegangenen Flüssigkeit aufs neue Wasser zu und wiederholt die Rectificationen so oft, bis die rückständige Flüssigkeit durchaus keinen Geschmack nach brenzlichem Oel mehr besitzt und bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt. Bei jeder neuen Destillation bleibt auf der rückständigen Flüssigkeit ein oder mehrere Tropfen eines empyreumatischen Oels zurück, welches den Essiggeist, so wie das Fuselöl den Weingeist stets begleitet und von demselben nur schwer zu trennen ist.

Auf dem angegebenen sehr langweiligen Wege gelingt aber die Trennung von empyreumatischem Oel und Essigsäure vollkommen, ohne dass man nöthig hat, dazu ein Alkali anzuwenden.

Der hier erhaltene Essiggeist muss noch vom Wasser be-

Digitized by Google

freit werden. Zu diesem Zwecke bringt man den Essiggeist in ein gewöhnliches Stopfenglas und setzt Stücke von geschmolzenen Chlorcalcium hinzu, so dass dieses kaum von der Flüssigkeit bedeckt ist. Man lässt es in diesem Zustande einige Tage stehen, giesst die Flüssigkeit alsdann von dem Chlorcalcium ab und rectificirt sie im Wasserbade über eine neue Quantität dieses Salzes. Man erhält ihn alsdann von constantem Siedepunkte.

Dieser reine Essiggeist siedet bei 55,6° C., sein specifisches Gewicht ist bei 18° 0,7921.

Sein Geruch ist eigenthümlich durchdringend, er besitzt keine Aehnlichkeit mit dem des Aethers oder Alkohols, hingegen ist er entfernt der Essignaphta ähnlich. Sein Geschmack ist wie der aller sehr flüchtigen Substanzen nur schwer zu beschreiben. In Wasser, Alkohol und Aether ist er in allen Verhältnissen auflöslich; er entzündet sich leicht und brennt mit einer stark leuchtenden Flamme. Bei seinem Verbrennen wird keine Essigsäure erzeugt.

An der Luft wird er weder trübe noch sauer, eine Portion, die seit mehreren Monaten in einem mit Luft halbgefüllten Gefässe steht, ist ganz unverändert geblieben.

Durch Alkalien wird er weder in der Hitze noch in der Kälte im geringsten verwandelt, er schwimmt auf concentrirter Kalilauge, ohne sich damit zu vermischen. Trocknes Aetzkali damit erhitzt, bewirkt weder die Scheidung einer öligen Substanz noch sonst eine Färbung oder Veränderung.

Ich habe übrigens bemerkt, dass eine Absorbtion von Sauerstoff statt findet, wenn man einige Stücke Aetzkali mit sehr wenig Essiggeist in einem mit Luft angefüllten Gefässe, z. B. in einem Kolben, stehen lässt. Verschliesst man den Kolben mit einer gebogenen Glasröhre, die in Wasser taucht, so steigt das Wasser in der Röhre in die Höhe. Dies bemerkt man aber vorzüglich nur, wenn der angewendete Essig-

Digitized by Google

geist nicht ganz rein war, sondern noch brenzliches Oel enthielt.

Der Essiggeist nähert sich in seinen Eigenschaften dem Alkohol darin, dass er sich mit Wasser in allen Verhältnissen vermischen lässt; er gleicht aber darin dem Aether, dass die meisten Salze, die im Alkohol auflöslich sind, von demselben nicht aufgenommen werden, so löst er z. B. keine Spur Chlorcalcium auf. Da die Alkalien keine Einwirkung auf den Essiggeist ausüben, so kann man sich denselben ohne weiteres zur Reinigung desselben von Säure bedienen.

Mit conc. Schwefelsäure vermischt er sich mit Wärmeentwicklung, man erhält daraus, wie man weiss, durch Destillation keinen Aether; wenn man das Gemenge beider mit Wasser vermischt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, so bleibt in der Flüssigkeit ein auflösliches Barytsalz, wahrscheinlich weinschwefelsaurer Baryt zurück, ich habe aber dieses Salz nicht näher untersucht.

Die Analyse dieses Körpers lässt sich mit Hülfe des von mir beschriebenen Apparates mit Leichtigkeit ausführen. Das Detail dieser Operation ist zu bekannt, als dass ich es hier wiederholen dürfte.

I.	0,589	Substanz	lieferte	1,330	Kohlensäure	und	0,555	Wasser
II.	0,529	—	—	1,185	—	—	0,489	—
III.	0,793	—	—	1,779	—	—	0,918	—

Diese Analysen geben auf 100 Theile berechnet:

I.		II.		III.	
62,498	—	61,936	—	62,018	Kohlenstoff,
10,470	—	10,460	—	10,430	Wasserstoff,
27,041	—	27,604	—	27,552	Sauerstoff.

Wenn man diese Zahlen auf Atome berechnet, so erhält man für die theoretische Zusammensetzung:

Digitized by Google

			in 100 Theilen
3 Atome	Kohlenstoff	—	62,52
6 —	Wasserstoff	—	10,27
1 —	Sauerstoff	—	27,21.

Wenn man sich gefällt, diesen Körper als eine Zusammensetzung von bekannten Verbindungen zu betrachten, so hat man hier die Wahl unter mehreren, von denen besonders zwei Aufmerksamkeit werth sind.

Nach der einen lässt sich der Essiggeist als eine Verbindung von

1 Atom	Kohlensäure	=	$C + O^2$
8 —	ölbildendem Gas	=	$C^8 + H^{16}$
1 —	Wasser . .	=	$O + H^2$
			$C^9\ O^3\ H^{18}$,

nach der andern als eine Zusammensetzung von

1 Atom	Essigsäure .	$C^4 + O^3 + H^6$
8 —	ölbildendem Gas .	$C^8 + H^{16}$
1 —	Wasser . .	$O + H^2$
		$C^{12}\ O^4 + H^{24}$.

betrachten.

Nach diesen Formeln wäre der Essiggeist dem schwefelsäurehaltigen Weinöl analog, dessen Zusammensetzung von den beiden hier angegebenen nur darin differirt, dass es 1 Atom Säure mehr enthält.

Erhitzt man den Essiggeist mit einer Auflösung von chlorigsaurem Kalk, so entsteht in der Flüssigkeit, bei schwachem Erwärmen, ein starker Niederschlag von kohlensaurem Kalk, und es geht bei der Destillation ein ölartiger Körper über, welcher mit dem beschriebenen Chlorkohlenstoff identisch ist.

Leitet man durch Essiggeist trocknes Chlorgas, so wird dieses unter Erwärmung in Menge verschluckt, es entwickelt sich dabei durchaus nichts wie salzsaures Gas. Das Ansehen der Flüssigkeit vermindert sich nicht, nur wenn der Essiggeist

Digitized by Google

wasserhaltig war, sieht man das neu hier entstehende ölige Produkt sich abscheiden. Bei reinem Essiggeist bemerkt man eine solche Abscheidung oder Theilung durchaus nicht.

Sobald die Absorbtion des Chlors sich verminderte, wurde die Flüssigkeit erwärmt und beständig dem Siedepunkte nahe erhalten, während fortwährend Chlor hindurch geleitet wurde.

Die zurückbleibende schwere ölartige Flüssigkeit ist im Wasser nicht auflöslich und wird davon nicht verändert; es nimmt nur eine geringe Menge Salzsäure hinweg, die dem Körper noch anhängt. Sie besitzt anfänglich einen gemischten dem festen Chlorkohlenstoff und dem Oel des ölbildenden Gases ähnlichen schwachen Geruch, dieser wird aber in einigen Augenblicken so durchdringend, dass man beinahe die Besinnung verliert; die Augen werden dabei zu heftigen Thränen gereizt.

Sein spec. Gewicht ist 1,331; den Siedepunkt habe ich nicht bestimmt.

Durch Vitriolöl und Aetzkali wird dieser Körper in der Kälte nicht zersetzt; in der Wärme scheinen hingegen durch diese Substanzen eigenthümliche Produkte zu entstehen.

Mateucci hat in dem durch Chlor entstehenden öligen Körper diesen Bestandtheil nicht nachweisen können. Die folgende Analyse hat kein anderes Interesse, als dass sie den Chlorgehalt bestimmt darthut.

0,392 Grm. dieses Körpers lieferten, nach der ofterwähnten Methode durch Kalk u. s. w. behandelt, 0,836 Chlorsilber.

0,205 Grm. lieferten bei — 1,2° und 27″,6‴ = 107,2 Gas. Dieselbe Quantität gab 0,053 Wasser.

Dies giebt in 100 Theilen:

52,6 Chlor,
28,0 Carbon,
2,8 Wasserstoff,
16,6 Sauerstoff.

100,0.

In der folgenden Tabelle habe ich den Siedepunkt und das spec. Gewicht der in dieser Abhandlung erwähnten Körper zur leichtern Uebersicht nochmals zusammengestellt.

	Siedepunkt		spec. Gewicht
Chlorkohlenstoff . . .	60,8°	—	1,480
Chloral	94,4°	—	1,502
Oel des ölbildenden Gases .	82,4°	—	1,247
Schwerer Salzäther . .	112°	—	1,227
Chlorverbindung aus dem Aether	139°	—	1,611
Mit Kali destillirter Salzäther .	104°	—	1,074
Chlorverbindung mit dem Essiggeist			1,331.

Die bei den Versuchen in dieser Abhandlung in Anwendung gesetzten Apparate zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen und zu Rectificationen finden sich auf Taf. I. abgebildet.

Ueber das Atropin;

von

Rudolph Brandes.

Fortsetzung der im vorigen Hefte S. 87. abgebrochenen Abhandlung.

Bemerkungen über das schwefelsaure Atropin.

Wässriges Atropin wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und die Flüssigkeit in drei Theile getheilt. Der eine Theil wurde in einer Retorte im Sandbade, durch Abdestillation des

Digitized by Google

Wassers, der andere Theil im Wasserdampfbade, der dritte Theil endlich in einer noch geringern Wärme von 40 bis 50° R. im offenen Schälchen verdunstet. Die auf diese Weise erhaltenen drei Rückstände unterschieden sich im Aeussern nicht wesentlich von einander. Sie besassen ein gelblichweisses Ansehn und in der Masse liess sich eine krystallinische Beschaffenheit erkennen. Durch Behandeln dieser Salzmassen mit absolutem Alkohol blieb ein grosser Theil des Salzes, fast schneeweiss, zurück. Die alkoholische Auflösung war nur schwach gelblich gefärbt. Durch Zusatz von Aether wurde nach einiger Ruhe noch etwas weisses Salz daraus abgeschieden, welches, wie das ebenbemerkte, schwefelsaures Ammoniak war.

Die ätherweingeistige Auflösung des schwefelsauren Atropins wurde in eine Retorte gegeben, der Aetherweingeist abdestillirt, und die letzten Antheile Feuchtigkeit im Wasserdampfbade entfernt. Jetzt wurde eine ziemlich weisse, nur wenig gelblich gefärbte Salzmasse erhalten, die völlig geruchlos war, dabei noch ein körnigt krystallinisches Ansehn besass, ohne dass man, auch mit Hülfe der Loupe, deutliche Krystalle darin erkennen konnte.

Wenn das schwefelsaure Atropin der Luft ausgesetzt wird, so erleidet es bald eine Zersetzung. Es nimmt eine braune Farbe an, reagirt dann sauer, wird hygroskopisch und es scheiden sich beim Auflösen dieses Salzes in Wasser harzige Flokken ab. Wärme befördert diese Zersetzung.

Beim Erhitzen im Platinlöffel blähet sich das schwefelsaure Atropin sehr auf, unter Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen Geruchs, der dem beim Verbrennen thierischer Substanzen ähnlich ist, die Dämpfe entzündeten sich nicht, und es hinterblieb eine nicht sehr voluminöse Kohle, welche beim Glühen völlig verzehrt wurde.

In Wasser ist das schwefelsaure Atropin leicht löslich. Es erfordert davon ohngefähr drei Theile. Aetzam-

Digitized by Google

moniak bringt in der Auflösung keine Trübung hervor. Durch Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit entwickelt sie aber den Geruch nach Atropin im höchsten Grade.

Von absolutem Alkohol und von Alkohol von 75 % erfordert es 4 — 5 Theile zur Auflösung. Wenn diese Auflösung mit schwefelsaurem Atropin bereitet wird, welches schon etwas zersetzt war, oder sich gebräunt hat, so wird sie durch Wasser getrübt, und nach und nach sondern sich harzige Flocken ab. Dieses ist aber nicht der Fall bei dem Salze, welches die bemerkte Veränderung noch nicht erlitten hat.

In Aetherweingeist ist das schwefelsaure Atropin nicht so löslich als in Alkohol.

Aether wirkt in einem noch geringern Grade lösend auf das schwefelsaure Atropin als der Aetherweingeist. Auch durch 30 Theile Aether wurde kaum 1 Theil des Salzes gelöst. Diese Auflösung war wasserhell, hinterliess bei Verdunsten eine schneeweisse krystallinische Salzrinde, die, durch Aetzkaliflüssigkeit zersetzt, nach Annäherung eines in Salzsäure getauchten Glasstabes zwar Nebel bewirkt, aber auch den penetranten Geruch des Atropins.

Terpentinöl und Mandelöl zeigten keine merkliche Wirkung.

Die Versuche über die Auflöslichkeit dieses Salzes können nur als annähernde Bestimmungen gelten. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Atropins ist die Ausbeute, die man aus dem trocknen Kraute erhält, so gering, dass es sehr schwer hält, diejenige Menge zu erhalten, welche zu genauen Bestimmungen dieser Art nöthig ist. Aus demselben Grunde habe ich auch nicht versucht, eine Analyse des schwefelsauren Atropins anzustellen, um die Verhältnisse zu erforschen, in welchen das Atropin mit der Schwefelsäure sich verbindet. Frisches Belladonnakraut und besonders der Same werden ohne Zweifel eine grössere Ausbeute liefern, wie Geiger

Digitized by Google

auch bei Conium gefunden hat, und wie ich dasselbe beim Bilsen bestätigen kann.

Braune Substanz, welche sich bei der Darstellung des Atropins ausscheidet.

Das rohe Salzgemisch von schwefelsaurem Atropin und schwefelsaurem Ammoniak, von welchem man bei Darstellung des Atropins erstgenanntes Salz mit Aether-haltigem Alkohol trennt, lässt hiernach eine schmutzig braun gefärbte Salzmasse zurück. Diese bildet beim Behandlen mit Wasser eine farblose Auflösung und ein brauner pulvriger Körper bleibt ungelöst zurück. Dieser zeigt nach gehörigem Auswaschen und Trocknen folgende Eigenschaften.

Er ist braun gefärbt, glanzlos, geruchlos und geschmacklos. Im Platinlöffel erhitzt, verglimmt er unter Verbreitung eines stinkenden unangenehmen Geruchs, wie azotisirte Körper, und hinterlässt eine Spur eines weissen Pulvers, welches sich wie schwefelsaurer Kalk verhält, und ohne Zweifel von mechanisch mit übergerissenem Kalk, bei Behandeln des Krautes mit Kalkmilch in der Destillation herrührt. In einer Retorte erhitzt geht etwas brenzlicht ölige Flüssigkeit über, welche mit Aetzkali versetzt, durch Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes, viele Nebel entstehen lässt.

W a s s e r wirkte in der Kälte nicht auf die braune Substanz, nach lange anhaltendem Kochen damit nahm es eine sehr schwache gelbe Färbung an.

A l k o h o l von 75 $\frac{0}{0}$ R. und a b s o l u t e r A l k o h o l wirkten auch in der Siedehitze nicht darauf. A e t h e r, lange Zeit damit in Berührung gelassen, hatte eine sehr s c h w a c h e gelbliche Färbung angenommen.

T e r p e n t i n ö l zeigte keine auflösende Wirkung. K o h l e n s a u r e K a l i f l ü s s i g k e i t, damit digerirt, färbte sich

erst gelblich, nach längerer Einwirkung in der Wärme bräunlich. Die Auflösung liess durch Neutralisiren mit Salzsäure das Aufgelöste wieder fallen; der Niederschlag löste sich im Ueberschuss von Salzsäure wieder auf.

Aetzammoniakflüssigkeit nahm eine bräunliche Farbe an, wenn sie einige Zeit mit der braunen Substanz geschüttelt worden war. Neutralisation mit Salzsäure brachte ebenfalls eine Trübung hervor, die durch mehr Säure wieder verschwand.

In Aetzkaliflüssigkeit löste sich die braune Substanz schon in der Kälte, noch leichter aber in der Wärme. Die Auflösung war dunkelrothbraun. Salzsäure schlug daraus rothbraune Flocken nieder, die sich im Ueberschuss der Säure wieder auflösten.

Salzsäure für sich zeigte ein entsprechendes Verhalten. Sie bewirkte eine rothbraune Auflösung dieser Substanz. Wurde die Säure mit Alkalien gesättigt, so schied sich das Aufgelöste in braunen Flocken wieder ab, die im Ueberschuss der Alkalien sich wieder auflösten.

Salpetersäure verhielt sich auf eine ähnliche Weise, es entstand eine dunkelrothbraune Auflösung. Durch Kochen wurde dieselbe heller und gelblich, unter Zersetzung des Aufgelösten.

Schwefelsäure bildete damit in der Kälte eine dunkelrothbraune Auflösung, die beim längern Einwirken in der Kälte, noch mehr aber beim Erwärmen, sich dunkel färbte und Verkohlung herbeiführte.

Diese Substanz hat also keine Eigenschaften der Harze, sondern kömmt mehr mit denen des Moders oder Ulmins und vielleicht noch mehr mit dem sogenannten oxydirten Extractivstoff oder Extractabsatze überein.

Die Bildung dieser Substanz und deren Gewinnung aus dem Destillate durch Zersetzung desselben, die es an der

Digitized by Google

Luft erleidet, besonders unter Mithülfe der Wärme, ist gewiss eine bemerkenswerthe Thatsache, die auch für die Pflanzenphysiologie nicht ohne einiges Interesse seyn kann.

Die harzige Substanz, welche sich bei Rectification des Atropins ausscheidet.

Bei der Rectification des Atropins bleibt eine braune Materie zurück, welche nicht dieselben Eigenschaften besitzt, wie die braune Substanz, die ich eben beschrieben habe. Diese Substanz scheidet sich bei der Rectification des Atropins erst als öligte Tropfen ab, entwickelt sich erst nach und nach, färbt sich dunkler und erhält dann ein harzartiges Ansehn. Im Platinlöffel erhitzt, verbreitet sie einen unangenehmen, brenzlicht ammonialischen Geruch, und hinterlässt endlich eine Kohle, die ohne allen Rückstand im Feuer verzehrt wird.

Wasser zeigt in der Kälte keine merkliche Wirkung, durch anhaltendes Sieden färbt es sich damit schwach gelblich und das Wasser hat eine schwache alkalische Reaction erhalten. Alkohol und Aether lösen diesen Körper leicht auf, diese Auflösungen reagirten aber nicht merklich alkalisch.

Wurde diese Substanz in Wasser verbreitet und etwas Schwefelsäure zugesetzt, dann die Auflösung im Wasserbade verdunstet, so blieb eine gummiartig glänzende Masse zurück, die auch in Aether und Alkohol sich auflöste.

Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bildete sich ebenfalls eine Auflösung, die nach Verdunsten zu einer gummiartigen, sauer reagirenden Masse eintrocknete, die ebenfalls in Aether und Alkohol löslich war.

Diese Substanz ist also von der zuvor geprüften braunen Substanz wesentlich verschieden und hat mehr den Charakter eines Harzes. Rücksichtlich ihrer Bildung gilt dasselbe, was ich von der braunen Substanz bemerkt habe. Die geringe Menge, welche man von diesen Stoffen erhält, erlaubte für jetzt nicht, die Untersuchung derselben weiter auszudehnen.

Digitized by Google

Der oben erwähnte braune Extractivabsatz, so wie die hier beschriebene harzige Substanz, wurden rücksichtlich ihrer Wirkung auf den Thierkörper geprüft. Sie brachten aber auf Sperlinge, denen sie beigebracht wurden, keine nachtheiligen Wirkungen hervor.

Bemerkungen über die Zersetzung des oxychlorsauren Kalis;

von

J. W. Döbereiner.

Wenn man das chlorsaure Kali für sich über dem Feuer einer gewöhnlichen Spirituslampe erhitzt, so lange bis es zersetzt zu seyn scheint, d. h. bis die flüssige Salzmasse nicht mehr schäumt, sondern erstarrt und sich kein Gas mehr entwickelt, so gewinnt man bekanntlich immer, statt 6, nur 5 Atome Sauerstoffgas; das letzte Atom desselben bleibt mit dem Chlorkalium so fest verbunden, dass es nur bei anfangender Rothglühhitze vollends getrennt werden kann. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass sich bei dieser Zersetzung etwas oxychlorsaures Kali bildet, welches den Sauerstoff fester gebunden enthält als das chlorsaure Salz *), und die Eigenschaft zu haben scheint, sich mit dem Chlorkalium in einem solchen Verhältnisse zu verbinden, dass ein Salz entsteht, welches elementarisch aus 1 At. Kalium, 1 At. Chlor und 1 At. Sauerstoff ($= \dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot\cdot}{Cl}} + 7\,K\,Cl$) zusammengesetzt ist. Sand, welcher wegen seiner Rauheit in vielen Fällen die Gas- und Dampfbildung begünstigt, erleichtert die totale Zersetzung des chlorsauren Kalis nicht im ge-

---

*) Vergl. Magazin für Pharmacie. Bd. XXXIV. S. 127. d. Red.

ringsten, und bringt daher kein anderes Resultat hervor, vermengt man aber das Salz mit ungefähr seinem gleichen Volumen gepulverten Braunsteins (welcher zuvor erst mit Salpetersäure und dann mit Wasser ausgewaschen und hierauf wieder scharf ausgetrocknet worden), so zersetzt sich dasselbe schon bei gelindem Erhitzen vollkommen und zwar mit Entwicklung von Licht und so viel Wärme, dass es nach dem Schmelzen plötzlich schäumt und schwach glühend wird, wobei aber der Braunstein selbst weder etwas von seinem Sauerstoffe entlässt, noch sonst eine Veränderung erleidet. Welche Rolle spielt nun der Braunstein in diesem Processe? wirkt er blos als guter Wärmeleiter oder als Electromotor? oder ist es endlich noch ein Minimum von inhärirendem Wasser, welches die totale Zersetzung des Salzes bedingt und die Bildung des oxychlorsauren Kalis verhindert?

Ueber die Bereitung des neutralen kohlensauren Kalis;

von

F. W. Landmann,

zu Tahancza bei Kiew.

Die häufige Anwendung der Salpetersäure in den Schwefelsäurefabriken *), den Färbereien, und mehreren andern

*) In Frankreich bereitete man früher das zur Schwefelsäurebildung erforderliche Stickstoffoxyd aus Salpetersäure und braunem Zuckersyrup, wobei Oxalsäure als Nebenprodukt gewonnen wurde. Die häufige Anwendung des sauren oxalsauren Kalis in der Baumwollenfärberei liess zwar vielen Gewinn hoffen. Die Schwierigkeiten aber, welche bei der Bereitung der Oxalsäure im Grossen sich darbieten, gaben Veranlassung, dass man diese Methode verliess. Seit eini-

Künsten und Gewerben füllt die Magazine der chemischen Fabriken mit sehr grossen Vorräthen von schwefelsaurem Kali an, wodurch die Fabrikanten genöthigt werden, diesen Artikel zu einem sehr niedrigen Preise zu verkaufen, und nur diejenigen, welche in der Nähe von Alaunsiedereien etabilirt sind, können ihre Vorräthe absetzen, während der Absatz Anderer, in deren Nähe keine Alaunfabriken existiren, auf den geringen medicinischen Gebrauch beschränkt ist: aber auch nicht alle Alaunfabriken wenden das schwefelsaure Kali an, weil der Seifensiederfluss bei weitem wohlfeiler ist, und durch seinen Chlorgehalt die Entfernung des Eisens bewirkt.

Der sehr niedrige Preis von zwei bis drei Thaler für den Centner, auf welchen dieses Präparat in mehreren Gegenden herabgesunken ist, veranlassten mich zu dem Versuche, aus demselben auf eine ähnliche Weise kohlensaures Kali zu gewinnen, als man aus dem schwefelsaurem Natron, nach der Methode von Leblanc, kohlensaures Natron darstellt, welcher als Resultat, ausser dem Entsprechen der theoretischen Voraussetzung, ein völlig reines, dem Weinsteinkali gleichkommendes, Produkt ergab. Die Scheidung des kohlensauren Kalis vom Schwefelcalcium ist aber, der Krystallisationsunfähigkeit wegen, mit mehr Schwierigkeiten verbunden, als die des kohlensauren Natrons. Die Ausmittelung eines Verfahrens, nach welchem der Zweck der Trennung erreicht werden konnte, erforderte eine Bekanntschaft der Bestandtheile der geschmolzenen Masse, zu deren Erlangung sie folgender Zergliederung unterworfen wurde. Ein Theil derselben wurde

---

ger Zeit wendet man in der Mehrheit der Schwefelsäurefabriken, statt des Salpeters, Salpetersäure mit sehr gutem Erfolge an, indem der Schwefel, mit der Säure vermengt, der Verbrennung unterworfen wird.

Digitized by Google

mit seinem sechsfachen Gewicht destillirtem Wasser gekocht, und die klare Flüssigkeit durch Abdampfung eingeengt, wonach das unzersetzt gebliebene schwefelsaure Kali krystallisirte. Demnächst wurde sie in einem flachen eisernen Gefäss zur Trockenheit abgeraucht und die trockne Masse mit Spiritus digerirt, welcher eine schmutzig gelbbraune Farbe annahm, und das kohlensaure Kali unter der Gestalt einer gelatinösen Masse zurückliess. Nachdem der Spiritus durch Destillation geschieden, wurde die rückständige Masse im noch warmen Zustande in Wasser gelöst; sie brachte in den Auflösungen der Kalk- und Barytsalze weisse, in Säure unter Kohlensäureentwicklung lösliche Präcipitate, und in essigsaurer Bleioxydauflösung einen schwarzen Niederschlag hervor. Aus einem zweiten Theile der Auflösung wurde das kohlensaure Kali durch Chlorbaryum beseitigt, und als kein Niederschlag von kohlensaurer Baryterde mehr entstand, so lange Quecksilberchlorid hinzugegeben, als noch ein Niederschlag erzeugt wurde, aus welchem Salpetersäure Quecksilberoxydhydrat auflöste, wie dies durch geschwefelwasserstofftes Wasser, Zinnchlorür u. s. w. erwiesen wurde. In einem dritten Antheile vorher mit Salzsäure neutralisirter Auflösung erzeugten saures oxalsaures Kali, und Schwefelsäure und Alkohol weisse Niederschläge. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass der Spiritus Kaliumoxydhydrat, etwas Schwefelcalcium und kohlensaures Kali aufgelöst hatte. Das rückständige kohlensaure Kali wurde auf ein Seihetuch von Leinewand gegeben, etliche mal mit Spiritus abgewaschen, hierauf in Wasser gelöst, filtrirt und zur Trockne abgeraucht. Diese Operationen werden so oft wiederholt, bis es vollkommen weiss und frei von allen Beimengungen ist. Arbeitet man im Grossen, so ist es zweckmässig, das kaustische Kali, welches in der geschmolzenen Masse enthalten ist, durch Einwirkung der Luft in kohlensaures Kali umzu-

wandeln, und das Digeriren mit Spiritus in einer Destillirblase von Gusseisen zu veranstalten.

Den Spiritus trennt man, wie bereits angegeben, durch Destillation von den aufgelösten Substanzen und benutzt ihn, unbeschadet seines Gehalts, zu mehreren Operationen. Diese Darstellungsmethode verdient von den Fabrikanten, welche sich mit der Darstellung des Kaliumeisencyanürs befassen, rücksichtlich ihres pecuniären Ertrags erprobt zu werden, und um so mehr eine Berücksichtigung, da die rohe Pottasche, welche zur Darstellung jenes Präparats benutzt wird, durch ihren Kieselerdengehalt dem möglich schnellen und regelmässigern Krystallisiren hinderlich ist; es bedarf kaum der Erwähnung, dass das Reinigen durch Spiritus in diesem Fall durchaus unnöthig ist.

Ausser diesem Anwendungsvorschlag finde ich es wünschenswerth, zu den Präcipitationen der Magnesia, nach dieser Methode bereitetes kohlensaures Kali anzuwenden, zumal da das Pottaschenkali durch seinen Kieselerdengehalt der Magnesia eine Beimengung ertheilt, welche der menschlichen Gesundheit nachtheilig ist, und die vortrefflichen Versuche von Mosander gelehrt haben, dass das kohlensaure Natron mit der kohlensauren Magnesia ein Doppelsalz bildet, welches durchs Kochen unzerstörbar ist *).

*) Versuche, das schwefelsaure Kali in kohlensaures nach Leblanc's Verfahren zu verwandeln, sind von vielen Fabrikanten mit ungünstigen Resultaten angestellt worden. Die Anwendung des Weingeistes macht die obigen Vorschläge durchaus unpraktisch. d. Red.

Digitized by Google

Curiosa.

Als ein Muster für Pharmaceuten, welche Neigung zu Untersuchungen besitzen, ohne zu wissen, welchen Gegenstand sie dazu wählen sollen, will ich den kleinen Beitrag zur näheren Kenntniss des Chlorkalks von Schweinsberg hier anführen (*Buchner's Repert. XXXVIII. p.* 281). Schweinsberg wollte über einen Gegenstand schreiben, wusste aber für seine Aufmerksamkeit keinen andern als folgenden:

„Bei Gelegenheit des Aufräumens eines Behälters, der schadhaft gewordene gläserne Retorten enthielt, fand sich ein Ballon vor, in welchem vor länger als drei Jahren Chlorkalk bereitet worden war, und der noch mit einer geringen, an den Wandungen hängenden Menge Chlorkalk versehen war u. s. w."

Diese anhängende Substanz gab ihm nun Gelegenheit 13, sage dreizehn, gedruckte Seiten mit *Pompholix* zu überziehen, und bewundrungswürdige Schlüsse daraus zu folgern.

Zuletzt sagt er doch, dass aus seinen Beobachtungen weder für die eine noch für die andere Ansicht etwas gefolgert werden könne, da er aber nun einmal die Versuche angestellt habe, — so wollte er es sich auch bezahlen lassen.

Wie leicht ist es denkbar, dass in den Behälter von zerbrochenem Glasgeräthe nicht Vögel oder Mäuse Zugang gehabt haben, und dass die Produkte ihres Magens sich zu dem Chlorkalk addirt haben, der noch in dem Kolben hing. Diess ist ein bescheidener Zweifel, den wir Herrn Schweinsberg zur Berücksichtigung vorlegen. Vielleicht ist der freie Sauerstoff, den Herr Schweinsberg bewiesen hat, aber

Digitized by Google

nicht nachweisen konnte, von diesen Substanzen in Beschlag genommen worden. L.

Errata, keine Druckfehler.

Döbereiner hat in (*Schweigger-Seidel's Jahrbuch* 1831; *Band. III. p.* 482) einige Bemerkungen „über das Verhalten der Magnesia zu einigen Metallsalzen" bekannt gemacht, worin er den Beweis führt, dass die *Magnesia alba*, welche von den Herausgebern des Magazins für Pharmacie als eben so zweckmässig wie der kohlensaure Kalk zur Scheidung des Eisens von Manganoxydul vorgeschlagen wurde, diesen Zweck nicht erfüllt, indem sie das Manganoxydul ebenfalls niederschlägt. Der angeführte Artikel in dem Magazin ist von Liebig verfasst, und die Versuche sind von Leuten unter seinen Augen ausgeführt, die sonst alles Vertrauen verdienen, nichts destoweniger ist es unrichtig und Döbereiner hat Recht.

In den meisten Fällen muss man also den kohlensauren Kalk der Magnesia vorziehen, nur bei der Trennung des Eisenoxydes vom Manganoxydul lässt sich die Magnesia anwenden. Man hat dabei das Erwärmen nicht nöthig. Das Eisenoxyd schlägt sich als basisches Salz nieder, so wie die Flüssigkeit durch die aufgenommene Magnesia neutral wird. In diesem Falle wird kein Manganoxydul niedergeschlagen. Mit kohlensaurem Kalk ist der Erfolg der nämliche.

Döbereiner glaubt, dass nur ein besonderer Umstand an dieser Abweichung schuld sey, und dass wir ihn belehren möchten, wenn er sich vielleicht geirrt haben sollte; er hat uns eine Lehre gegeben, die Früchte tragen soll, nämlich die, sich nie wieder fremder Brillen zu bedienen.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Bemerkungen über Catechu;

von

Fr. Nees von Esenbeck in Bonn.

Schon seit längerer Zeit habe ich das Catechu und das Kino, die beiden so nahe verwandten Arzneystoffe, mit besonderem Interesse behandelt, indem ich ihren Ursprung sowohl als die Eigenschaften der verschiedenen Sorten derselben zu erforschen suchte. Ich habe diese früheren Untersuchungen in Buchner's Repertorium und in Brandes Archiv mitgetheilt. Zuerst suchte ich die in den pharmakologischen Werken so allgemein verbreitete Annahme, dass das Kino von *Nauclea Gambir* abstamme, zu widerlegen, indem ich aus der trefflichen *Flora indica* von *Roxburgh Carey et Wallich* (*II. p.* 125) die Bereitung des aus dieser Pflanze dargestellten Extracts, des Gambirs, mittheilte. An Kino war hierbei nicht zu denken, und bald darauf wurde auch der ächte Kino-Baum als *Pterocarpus senegalensis* (*Drepanocarpus senegal. nob.* Handb. der pharmac. Bot. III. p. 184) von Hooker näher bestimmt. Dagegen war die Uebereinstimmung dieses Extractes mit unserm würfelförmigen Catechu und auch mit dem von Bengalen nicht zu verkennen. Eine vergleichende Untersuchung mit Reagentien zeigte ebenfalls die grosse Aehnlichkeit dieser beiden Catechuarten, und ich darf hier nur an den eigenthümlichen (kry-

Digitized by Google

stallisirbaren) eisengrünenden Gerbestoff, den sie enthalten, erinnern. Hierauf gründete sich meine Meinung, dass diese Sorten des Catechu von *Nauclea Gambir* und nicht von *Acacia* abstammen, Aus Crawfurd's Reise erfuhren wir, dass dieses Extract besonders auf der Insel Nhio in grosser Menge bereitet wird, und aus meiner oben angeführten Prüfung ergab sich, dass das würfelförmige ächte Gambir-Catechu auch keineswegs als unwirksam zu verwerfen sey. — Wenn nun die Frage entsteht, ob dieses Catechu als solches in unsern Officinen angenommen werden dürfe oder nicht, so können wir darauf nur erwiedern, dass wir gerade diese Sorte schon vor 20 Jahren in den deutschen Officinen angetroffen und dass sie auch gegenwärtig nicht selten darin vorkommt. Zudem erklären sich unsere Pharmakopöen, die nur ein an eisengrünendem Gerbestoff reiches Arzneymittel verlangen, nicht deutlich genug über die zu haltende Sorte des Catechu. Die *Pharmacopoea bavarica* scheint geradezu das Catechu von Bengalen zu verlangen, die unsrige dagegen die dritte Sorte, das Catechu von Bombay. Aus einer Londoner Officin erhielten wir ganz vor Kurzem das würfelförmige Gambirkatechu. Dieser letztere Umstand erschien uns besonders interessant, da wir uns Hoffnung gemacht hatten, dort vielleicht eine ganz verschiedene Sorte zu finden, die wir für Acacia-Catechu hätten erklären können. — In Amsterdam sahen wir ebenfalls in einem grossen Handelshaus nur das würfelförmige Catechu. — Wie steht es nun mit dem Acacia-Catechu? Dass aus Ac. Catechu ein adstringirendes Extract dieses Namens bereitet wird, geht deutlich aus Kerr's Beschreibung hervor (*Med. Observ.* deutsche Uebers. VI. p. 128) und wird in der neuern Zeit durch Buchanan's Reise bestätigt. In Kerr's Bericht ist das Schwarzwerden der Extractlösung durch Vitriolsalze erwähnt; wir wollen aber darauf keinen besondern Werth

Digitized by Google

legen, weil auch eine dunkle **schwarzgrüne** Färbung gemeint seyn kann, die dem **Catechu** zukommt. — Nach **Buchanan**, auf dessen Nachricht uns Herr Prof. **Dierbach** mit Recht aufmerksam macht, wird das **Catechu** aus der genannten Acacia besonders in **Kankana** (Man sehe *Magazin für Pharmac. Sept.* 31) bereitet. Nun finden wir, dass **Kankara** (nicht **Kankana**) ein Flecken in einer Provinz gleiches Namens nicht weit vom Zusammenfluss des Kangara und Tschka in der Präsidentschaft **Bombay** sey, und sind dadurch auf die wahrscheinliche Vermuthung gerathen, dass unser **Catechu von Bombay** das **Acacia-Catechu** sey, wie wir dies, wegen dem etwas verschiedenen Verhalten dieser Sorte gegen die beiden andern, schon früher anzunehmen geneigt waren. Diese Sorte scheint uns auch zugleich die bei den ältern Pharmacologen angenommene Sorte des Catechu zu seyn. In chemischer Hinsicht ist der Unterschied geringer, als man bei einer Substanz, welche von zwei so verschiedenen Pflanzengattungen abstammt, erwarten sollte. Darum ist es auch für die Pharmacie von geringer Bedeutung, welche der drei Sorten wir in Anwendung bringen. — Die Gattung *Nauclea* ist übrigens der Gattung *Cinchona* so nahe verwandt, dass wir immer noch an das Vorhandenseyn einer dem Chinin analogen Substanz in dem Gambirkatechu glauben möchten. Jene weisse schuppige, die Eisensalze grün färbende, aber nicht auf den Leim wirkende harzige Substanz, die wir besonders in dem **Catechu** von Bengalen gefunden haben, wird sich vielleicht bei einer näheren Prüfung, die wir beabsichtigen, als solche erweisen (*Buchner's Repertorium XXXIII*). Dies ist, was sich gegenwärtig mit einiger Gewissheit über den Ursprung des Catechu sagen lässt, und wir wollen hoffen, dass **Wallich's** nähere Berichte über diesen Gegenstand, denen wir mit Verlangen entgegen sehen, unsere Meinung bestätigen möchten.

Digitized by Google

Beobachtungen über die Ausscheidung von Flüssigkeit aus der Spitze der Blätter des Arum Colocasia;

von

Dr. *Schmidt*,

praktischem Arzt in Stettin.

(Auszug aus dem VI. Bande der Linnea).

Ich hatte ein Exemplar von *Arum Colocasia* in einem Topfe in eine tiefe Schale gestellt, die mit Wasser stets gefüllt war. Als das erste Blatt seine Blattvollkommenheit erreicht hatte, bemerkte ich an der äussersten Spitze desselben einen klaren durchsichtigen Tropfen, der nach längerer oder kürzerer Zeit herabfiel und einem neuen Platz machte. Dieses war im März. Das Tropfen dauerte länger als eine Woche, nach der Entwickelung des zweiten Blattes hörte es aber auf und fand sich auch nicht bei den folgenden 10 — 12 Blättern. Erst gegen Ende des Septembers, wo wiederum ein Blatt völlig entwikkelt, das andere aber schon verwelkt und bleich herabhing, fand sich diese Erscheinung wieder ein. Die Pflanze hatte jetzt nur ein Blatt, das in seiner grössesten Vollkommenheit war, ohngefähr 11 Zoll lang und 6½ Zoll breit, am Rande ungezähnt, etwas wellenförmig, auf langem runden scheidigen Blattstiel ruhend, an der Basis herzpfeilförmig, und so dünn, dass man mit blossen Augen den Bau seiner Gefässe verfolgen konnte. Die Insertion des Blattstiels fällt fast auf die Gränze des zweiten und letzten Drittheils des Blatts. Von diesem Punkte durchziehen drei Hauptrippen das Blatt nach der Spitze hin und nach den beiden Endlappen, die auf der Unterfläche stark hervorragen und aus einer Menge einzelner Gefässe bestehen, die durch Zellgewebe zu einem Ganzen vereinigt sind.

Digitized by Google

Die nach der Spitze sich wendende Hauptrippe sendet in ihrem Verlauf so viele einander gegenüberstehende Seitenrippen ab, dass sie dadurch endlich an Gefässbündeln so arm wird, dass sie an der Spitze nur noch aus einem einzigen Gefäss besteht, eben so verhalten sich die Seitenrippen und die beiden Hauptrippen, die zu den Blattlappen gehen, und sich in einzelne Gefässe auflösen, die im Blattrande ihr Ende erreichen.

Nimmt man aus der Blattsubstanz mit einem scharfen Instrument ein Stück fort, so wird sogleich eine ziemliche Menge eines wasserhellen, heftig brennenden und bitter zusammenziehenden Saftes sichtbar, während das Messer sogleich schwarz anläuft. Der ausgetretene Saft wird an der Luft erst gelblich, dann dunkler, zuletzt dunkelroth.

Der Blattrand zeigt aber eine ganz auffallende Construction. Es umlaufen nämlich das ganze Blatt in seinem äussersten Umfange drei Canäle, die unter sich durch Zellgewebe verbunden, stets in ziemlich gleicher Entfernung von einander bleiben. Der innerste Canal ist der engste und der, in dem die einzelnen Gefässe des Blatts übergehen; ein Haar liess sich in denselben nicht einführen, doch zeigte die mikroskopische Untersuchung das Lumen desselben ganz deutlich. In den mittelsten Canal kann man ohne Mühe eine starke Schweinsborste einführen; der äusserste ist aber etwas enger. Scheidewände lassen sich in keinem dieser Canäle entdecken. In der Spitze des Blattes kommen diese Canäle von beiden Seiten zusammen. Diese ist dicker als die übrige Substanz des Blattes, undurchsichtig, braun und mit einer kurzen Stachelspitze bewahrt, die sich später wieder verliert. Auf der obern Fläche derselben zeigt sich eine kleine Aushölung, worin man zwei kreisrunde, übereinander stehende Oeffnungen bemerkt. Führt man in die tiefer stehende kleine Oeffnung ein Haar ein, so gelangt dieses in den äussersten Canal; eine feine Borste, die man in die obere mittlere Oeffnung bringt, dringt

in den mittleren Canal. Der innerste Canal lässt sich in der Spitze des Blatts nicht verfolgen, existirt er jedoch dort wirklich, so besitzt er keine eigene Oeffnung wie die beiden andern.

Schneidet man mit einem scharfen Messer aus dem Rande des Blattes ein Stück aus, so quillt aus den offenstehenden Mündungen der drei Kanäle augenblicklich Flüssigkeit hervor; die aus den beiden äussersten Kanälen ist wasserhell und geschmacklos. Die aus dem ersten ist anfangs wasserhell, wird dann hellgelblich und zeigt einen schwachen, aber unverkennbar scharfen und zusammenziehenden Geschmack.

Durch die beiden Oeffnungen, welche in der Spitze des Blattes sich vorfinden, quillt nun die in den beiden äussern Kanälen befindliche, wasserhelle Flüssigkeit, begünstigt durch die schiefe Lage des Blatts stets hervor, sammelt sich zu einem Tropfen, der, sobald er zu schwer geworden, niederfällt und einem neuen Platz macht. Anfangs fällt fast alle 4 bis 5 Minuten ein Tropfen nieder, später aber dauerte es fast eine Stunde, ehe sich ein voller Tropfen gesammelt hatte. Die Tageszeit schien keinen merklichen Einfluss auf die Absonderung der Flüssigkeit zu haben, indessen wurde bei Tage etwas mehr abgesondert als bei Nacht. Am sechsten Tage des Tropfens sammelte ich, während 24 Stunden, 196 Gran Flüssigkeit, am siebenten Tage 113, am achten Tage 97, am neunten Tage nur 11 Gran, wo die Spitze zusammenschrumpfte und kein Tropfen mehr erschien. Diese Flüssigkeit war nun vollkommen klar, wasserhell und geschmacklos. Herr Apotheker Dieckhoff untersuchte dieselbe und fand, dass sie in aller Beziehung als ein chemich reines Wasser sich verhielt. Das Wasser, womit die Pflanze begossen wurde, enthielt dagegen etwas kohlensauren und schwefelsauren Kalk und Kochsalz.

So weit gehen meine Beobachtungen und es fragt sich nun,

Digitized by Google

welches sind die Bedingungen zur Ausscheidung der Flüssigkeit und in welcher Beziehung steht sie zur Oekonomie der Pflanze?

Im Sommer ist bei heisser und trockner Witterung, bei dem gleichzeitigen Grünen zweier Blätter, der Bedarf der Pflanze an Flüssigkeit grösser, die Verdunstung auf der Oberfläche des Blattes stärker und somit der Ueberschuss so unbedeutend, dass eine Abscheidung jener Flüssigkeit in die Randkanäle nicht nöthig ist. Zu dieser Zeit beobachtet man daher das Tröpfeln des Blattes nicht. Im Frühling, wo die Aufsaugung von Säften zur Entwickelung der Pflanze bedeutend ist und eine geringere Temperatur herrscht, verhält es sich anders. Die unvollständig entwickelte Pflanze bietet nicht genug Fläche für die Verdunstung des Unbrauchbaren dar, und zur Ausgleichung des dadurch entstehenden Missverhältnisses treten dann jene Kanäle in Activität. Aehnlich verhält es sich in der Herbstzeit, wo wiederum nur ein Blatt grünt und der verminderte Wärmegrad der Luft die Ausdünstung nicht genug befördert.

Die Gefässe des Blattes bringen die von der Wurzel aufgenommen, vorbereiteten und durch den Blattstiel ihnen zugeführten Säfte mit dem Zellgewebe in die vielseitigste Berührung, um das Brauchbare zur weitern Verarbeitung aufzunehmen und führen den Rest dem innersten Randkanal zu; in diesem, der nur mittelbar, nämlich durch Zellgewebe, mit den äussersten Randgefässen in Verbindung steht wird der letzte Rest assimilirbarer Substanz abgeschieden und das übrige in die Randgefässe ausgesondert, welche, durch ihre Oeffnungen in der Spitze des Blatts, dem Ausfliessen des Ausgeschiedenen weiter kein Hinderniss in den Weg legen.

Die erörterte Eigenthümlichkeit des Blattes von *Arum Colocasia* findet sich wahrscheinlich noch bei mehreren

Digitized by Google

Arten dieses Genus nicht nur, sondern auch bei *Richardia aethiopica* (*Calla aethiopica L.*) von Zeit zu Zeit. Einiges über diese Erscheinung an der Spitze der Blätter letzter Pflanze findet sich von Habenicht in der botanischen Zeitung 1823. Nro. 34 niedergelegt, welcher innerhalb 24 Stunden 16 Gran Wasser daran auffing. Es ist nur zu bedauren, dass bei diesen Beobachtungen der Bau des Blattes nicht erörtert wurde, und auch die chemischen Eigenschaften des Wassers nicht angegeben sind. Wahrscheinlich verhält sich alles wie bei *Arum Colocasia.* Auch bei *Agave americana*, einigen Arten von *Musa*, und bei mehren Pflanzen mit grossen und breiten Blättern hat man eine Ausscheidung von Flüssigkeiten bemerkt.

Die Meinungen der Turkestaner über die wunderbaren Wirkungen der Bezoare.

Es ist bekannt, welche grossen Heilkräfte die Orientalen den Bezoarsteinen zuschreiben, die Turkestaner aber gehen noch weiter, indem sie sogar diesen Concretionen den bedeutenden Einfluss zumuthen, auf die Witterung zu wirken. Wenn sie z. B. um Regen bitten, so befestigen sie den Bezoar an eine Weidenruthe und stellen ihn in reines Wasser, — dann erfolgt bestimmt Regen; bitten sie um Wind, so legen sie ihn in einen Sack und binden ihn an den Schweif eines Pferdes; wünschen sie kühles Wetter, so binden sie ihn an ihren Gürtel. Dabei sprechen sie besondere Gebäte oder Beschwörungen, die, nach ihrer abergläubischen Meinung, selten ohne Erfolg bleiben. Das Vertrauen der Turkestaner, Tonguten und Oluten auf die Kräfte des Bezoar's geht so weit, dass sie stets davon mit auf Reisen nehmen, weil dadurch auch die Hitze abgewendet werden soll. (*Timkowskijs Reise nach Sina II*).

Digitized by Google

Dattelbaumgummi oder Toguraks Thränen.

In Timkowskijs Reise nach Sina II. finden sich in den Nachrichten über Ostturkestan, oder die kleine Bucharey, auch einige Notizen über die Togurak oder Dattelnbäume. Diese Bäume bedecken die sandigen Steppen oft in meilenlangen Wäldern. Bei starker Sommerhitze fliesst aus ihrer Rinde ein Saft hervor, der sich gleich dem Bernstein verhärtet und dem Kirschbaumharze gleicht. Dieses Gummi wird Toguraks Thränen genannt. Aus der Mitte des Baums soll überdem eine weissliche Substanz, gleich der Stärke, ausfliessen, und diese heisst Togurak Seife. Die Dattelfrucht selbst hat ein bröckelndes Fleisch und süssen Geschmack und die Turkestaner gebrauchen sie zum Säuren des Weins.

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Der Same von Veratrum Sabadilla, als ein von den Mexikanern gebrauchtes Heilmittel gegen die Hundswuth.

Herr Dr. Dittmar zu Strassburg in Westpreussen theilt in (*Rust's Magaz. XXXIV. S.* 315) aus dem kürzlich erschienenen Reisewerke über Mexiko (*Travels in the interior of Mexico in* 1825 — 1828. *By Lieut. R. W. H. Hardy. London* 1829), welches auch sonst in naturhistorischer Hinsicht sehr interessant ist, folgende Entdeckung im Gebiete

Digitized by Google

der Heilkunde mit, deren Bestätigung jeder Menschenfreund wünschen muss.

„Von Don Victores hörte ich," sagte Hardy, „von einer Kur der Wasserscheu, welche er in 3 Fällen noch bei dem Eintreten der letzten Paroxismen dieser schrecklichen Krankheit hatte gelingen sehen. Er sagte mir, dass er Mehrere sterben gesehen habe, die dieses Mittel nicht gebraucht hätten; von denen, die es eingenommen, aber keinen Einzigen. Er ist ein so rechtlicher Mann und seine Glaubwürdigkeit so allgemein anerkannt, dass ich in die Wahrheit und Richtigkeit seiner Erzählung keinen Zweifel setzen kann.

Einer der Patienten war mit starken Stricken an eine Pforte gebunden, und ein Priester versah ihn eben mit den letzten Tröstungen der Religion. Bei der Annäherung des Paroxismus bat der Unglückliche den Priester mit wildem Blicke, von ihm zu weichen, weil er dem Trieb fühle, Alles zu beissen, was ihm in den Weg komme. Ein altes Weib, das zugegen war, sagte: es wolle seine Heilung übernehmen; und obwohl Niemand dieses für möglich hielt, so bewirkte doch die Gewissheit des Todes, welcher dem Leidenden bevorstand, wenn Nichts gebraucht würde, die Annahme der angebotenen Dienste. Die Alte schüttete hierauf ein Pulver in ein halbes Glas Wasser, rührte es wohl untereinander, und zwang in den Intervallen zwischen den Paroxismen dem Kranken die Mischung hinunter. Der Erfolg war völlig so, wie die Alte vorausgesagt hatte; nämlich dass der Leidende sogleich alle Gewalt über seine physischen und geistigen Kräfte verlieren, und von einer todtähnlichen Erstarrung befallen würde, in welcher er, ohne das geringste Zeichen des Lebens, nach der Stärke seiner Constitution 24 bis 48 Stunden bliebe. Nach dieser Zeit würde der Kranke durch die Wirkungen der Arzney erweckt werden, und nach einem heftigen Erbrechen und Abführen, welches 10

bis 15 Minuten anhielte, würde er keine andere Beschwerden fühlen als die Schwäche, welche durch die vereinte Kraft der Krankheit veranlasst worden. Auch sagte die Alte, dass die flüssige Materie, welche der Magen auswerfe, schwarz wie Kohle und beleidigend für den Geruch seyn werde. Alles dieses trat nach Verlauf von ungefähr 26 Stunden gerade so ein, wie es die Alte vorher gesagt hatte, und der Kranke war von dem grauenvollsten Tode errettet, welcher den Menschen treffen kann. Obwohl die Kenntniss dieses ausserordentlichen Heilmittels in einer Gegend, wie Sonara, wo nicht bloss Hunde, sondern auch Wölfe, Füchse, Katzen und andere Raubthiere so häufig von der Wuth befallen werden, von der grössten Wichtigkeit seyn muss, so war doch unter den zahlreichen Zuschauern, die bei der Heilung zugegen waren, nur ein Einziger, der den Wunsch äusserte, das Mittel zu besitzen. Dieser Eine war Don Victores Aquilar, ein Mann, den ich eben so sehr wegen der Eigenschaften seines Herzens als wegen der Aufmerksamkeit schätzte, die ich während einer langwierigen Krankheit unter seinem Dache empfing. Damals theilte er auch mir dieses Mittel mit, dessen ausserordentliche Wirkungen er selbst in mehreren Fällen zu erproben Gelegenheit gehabt hatte. Das folgende ist eine Uebersetzung des Recepts, welches Don Victores Aquilar auf meine ausdrückliche Bitte für mich aufschrieb. Eine Copie des Originals ist in dem Appendix A. (in Hardy's Reisewerk nämlich) abgedruckt.

Heilungsart der Hydrophobie.

Die Person, welche von dieser Krankheit befallen wird, muss wohl in Sicherheit gebracht werden, damit sie weder sich selbst noch andern schaden kann. Weiche dann eine Reinette ungefähr 5 Minuten lang in einem etwas überhalb vollgefüllten Trinkglas Wasser ein. Wenn dieses geschehen ist,

Digitized by Google

so thue so viel pulverisirte Sabadillen (*Veratrum Sabadilla Retzii*) dazu, als man zwischen den Daumen und drei Fingern fassen kann; mische es gut unter einander und gieb es dem Patienten ein, d. h. zwinge es in einem freien Augenblick in seine Kehle hinunter. — Dann muss der Kranke, wo möglich, an ein Feuer oder in die Sonne gebracht und gut durchwärmt werden. Wenn die erste Dosis den Leidenden nach einem kurzen Intervall beruhiget, so darf man ihm nicht mehr von dem Mittel geben; fährt er aber fort zu wüthen, so muss er eine zweite Dosis erhalten, welche ihn ohne Zweifel zur Ruhe bringen wird. Ein tiefer Schlaf folgt hierauf, der nach Stärke der Constitution des Kranken 24 bis 48 Stunden dauert. Nach Verlauf dieser Zeit trit ein heftiges Vomiren und Purgiren ein, welche Ausleerungen so lange anhalten, bis alles Gift ausgeworfen ist. Dann erst kehrt der Kranke zu seinen Sinnen zurück, verlangt zu essen und ist vollkommen wieder hergestellt.

Buccu-Blätter.

Ein Missionär hatte *Herba Diosmae crenatae* (Buccu-Blätter) gegen Cholera empfohlen, mit dem Zusatz: es überträfe die kühnsten Erwartungen. Herr Dr. v. Magnus in Riga wandte dieses neue Arzneymittel, wovon wir bereits im Archiv mehrmals geredet und eine Analyse mitgetheilt haben, in der That mit Erfolg an. Nach dem Gebrauch einer Infusion des Krautes erhielt in vielen Fällen das Gesicht seinen *Turgor vitalis* wieder, Haut und Zunge wurden wieder warm, und der Puls kräftiger und frequenter. Keinesweges will Herr Dr. v. Magnus die *Diosma crenata* als ein souveränes Specifium empfehlen, doch dürfte ihr nicht alle eigenthümliche Kraft in der Cholera abgesprochen wer-

Digitized by Google

den können. Sie wird auch im Ganzen wenig weggebrochen, und wenn dieses auch geschieht, so findet doch in der Regel Hebung des Pulses, Rückkehr der Wärme und Belebung des Gesichts statt. (*Rust's Magaz. XXXIII.* 145).

Oleum Jecoris Aselli.

Im Magazin für die gesammte Heilkunde von Rust, XXXV. 33., hat Herr Dr. W. L. E. Schmidt eine grosse Reihe von Beobachtungen über die Wirkungen des Leberthrans gegen *Rhachitis* und *Atrophia infantum*, zwei Krankheiten, die in den Familien der arbeitenden Klasse in Städten wie auf dem Lande so häufig vorkommen, und, in der Regel wegen des Mangels einer guten leicht verdaulichen Nahrung, wegen feuchter, dumpfiger, finsterer und niedriger Wohnungen, und durch eine meist unverantwortliche Fahrlässigkeit der Aeltern, so häufig die mit Drüsen-Leiden behafteten Kinder dahin raffen, mitgetheilt. Schon bei einem kurzen Gebrauch des Leberthrans fand Herr Dr. Schmidt die wohlthätigen Wirkungen dieses Mittels so sehr bestätigt, dass er dasselbe immer mehr in Anwendung zog, und bei allen Kranken der Art eines gleich schönen Erfolges sich erfreute.

Die Wirkungsart des Leberthrans ist gelinde und allmälig, weder die erschöpften Kräfte aufreibend, noch durch seine sonstigen Bestandtheile dem Körper eine zu grosse Menge nährender Stoffe zuführend. Er wirkt in den geeigneten Dosen auf die Anhäufungen im Darmkanal auflösend, auf die Leber und Milz, auf die mit fremden Stoffen überhäuften und verstopften Lympfgefässe und Mesenterialdrüsen, und dabei wirkt er auf die Haut. In Folge dieser Wirkungen wird der oft enorm ausgedehnte harte Unterleib nach und nach weicher, elastischer, und nimmt im Umfange ab; die Mesenterialdrüsen werden allmälig kleiner; die Leber, welche in der Rha-

Digitized by Google

chites oft sehr angeschwollen ist, verliert die erlittene Ausdehnung; die Gallensecretion geht leichter und reichlicher von Statten; die trockne pergamentartige Beschaffenheit der Haut verliert sich, sie wird feucht und die klebrigen Schweisse hören auf.

Bei diesen schönen Eigenschaften des Leberthrans ist noch zu erwähnen, dass durch seinen Gebrauch nicht, wie dieses bei andern öligen Mitteln sich ereignet, die Esslust vermindert und der Magen verdorben wird; im Gegentheil wird der Appetit dadurch sehr erhöhet. Auf die Harnsecretion scheint der Leberthran nicht zu wirken; auch beobachtete man beim Gebrauch desselben keine Erhitzung des Blutsystems und keine Congestion nach dem Kopfe, der Brust und dem Unterleibe.

Philonium.

Die verschiedenen Mittel, welche die Türken gebrauchen, ihre Gesundheit zu conserviren und sich zu stärken, bestehen fast alle aus reizenden Mitteln mit Opium. Eines der theuersten derselben ist das *Philonium*, welches aus feinem Opium, Ambra, Moschus, ätherischen Oelen, Safran und Theriak besteht. Dieses Mittel wird in Aegypten bereitet und macht einen bedeutenden Handelsartikel aus. (*Edinb. med. and surg. Journ. Jan.* 1831. *Salzb. med. chirurg. Zeit. Aug.* 1831).

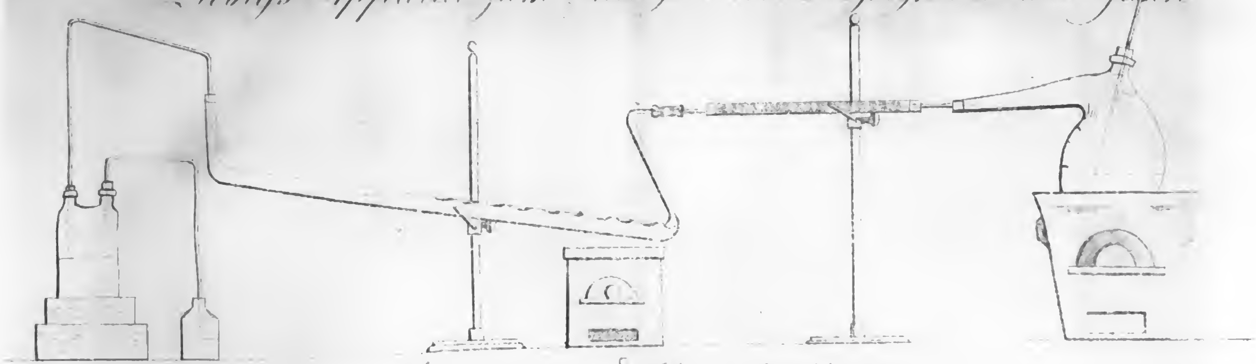
In der Vossischen Buchhandlung in Berlin ist erschienen und in allen Buchhandlungen zu haben:

Vorlesungen über die Chemie für gebildete Leser aus allen Ständen. Nach *Laugier Cours de Chemie générale* von Fr. Wolff. 2 Thle. gr. 8. 3 Rthl. 16 ggr.

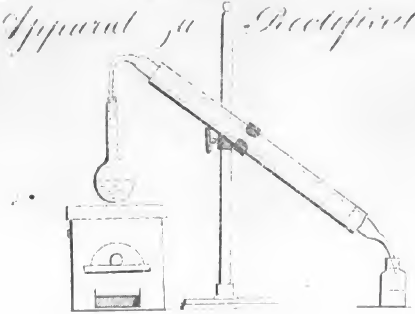
Die Chemie ist in unsern Tagen eine so ungemein wichtige Wissenschaft geworden, dass man für die grössere Verbreitung ihrer Lehren nicht genug Sorge tragen kann. Eine grosse Menge von Künsten und Gewerben beruhen ganz auf chemischen Grundsätzen. Es wird daher für einen grossen Theil der gebildeten Menschen, wichtig, und als ein besonderes Bedürfniss erkannt, sich mit den Lehren der Chemie bekannt zu machen, wozu diese ungemein fasslichen Vorlesungen besonders empfohlen werden können.

Digitized by Google

Liebig's Apparat zum Sättigen von Flüſſigkeiten mit Gasen



Apparat zu Rectificationen



Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

I. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.
Physik, Chemie uud pharmaceutische Chemie insbesondere.

Versuche über einige Verbindungen des Chlors;

von

E. Soubeiran.

(Journal de Pharmacie XVII. 657 und XVIII. 1).

Von den zahlreichen Verbindungen zwischen Chlor und Sauerstoff, welche die chemische Theorie erwarten lässt, sind nur folgende bekannt:

Protoxyd des Chlors . . .	2 Vol. Ch. +	1 Vol. O.
Deutoxyd des Chlors . . .	1 — — +	2 — —
Chlorsäure	2 — — +	5 — —
oxydirte Chlorsäure	2 — — +	7 — —

Einige Chemiker nehmen hypothetisch in den Zusammensetzungen, die unter dem Namen Chlorüre von Oxyden bekannt sind, eine andere Verbindung, chlorigte Säure, an, gebildet aus 2 Vol. Ch. + 3 Vol. O. Stadion glaubte, sie in dem Gas zu finden, welches sich beim Behandeln des geschmolzenen chlorsauren Kali mit concentrirter Schwefelsäure bildet.

Da, nach den Versuchen von Gay-Lussac und Davy, die Zusammensetzung des Chlordeutoxydes und der Chlorsäure, und nach denen von Stadion, kürzlich durch Serullas bestätigten, die der oxydirten Chlorsäure bekannt ist, so werde ich mich hauptsächlich in dieser Abhandlung mit dem Chlorprotoxyde und der chlorichten Säure beschäftigen.

Protoxyd.

Als Davy Salzsäure auf chlorsaures Kali wirken liess, erhielt er ein Gas, welches er als eine bis dahin unbekannte Zusammensetzung von Chlor und Sauerstoff betrachtete und Euchlorin nannte. Er schloss aus seinen Versuchen, dass dieses, von den Chemikern Protoxyd des Chlors genannte, Gas aus 4 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff bestehe, und nahm an, dass die Gase bei der Verbindung um ein Sechstel verdichtet würden, so dass die 6 Volumen der ursprünglichen Elemente nach der Verbindung nur noch 5 Volumen ausmachten. Dieser Umstand liess über die Existenz des Euchlorins Zweifel, Davy selbst stand an, es für ein eigenthümliches Oxyd zu erklären. Thenard machte bemerklich, dass es als ein Gemenge von Chlor und Deutoxyd betrachtet werden könne; indessen bestätigte Gay-Lussac die von Davy angegebene Zusammensetzungsart, ohne aber die durch die Verbindung bemerkten Modifikationen in dem Volum des Gases zu bestimmen. Berzelius hat gleichfalls diese erste Oxydationsstuffe des Chlors angenommen und die Meinung geäussert, dass die Verdichtung wirklich $\frac{1}{3}$ des Volums der Bestandtheile betrage, indem er annahm, dass, bei Davy's Analyse, ein Theil des Gases schon vor dem Versuche sich zersetzt habe.

Dumas hält das Euchlorin für ein Gemenge von Chlor und Deutoxyd und stützt sich besonders auf die Besonderheit der Verdichtung und der Aehnlichkeit, welche man bei den

Digitized by Google

wässrigten Auflösungen beider Gase beobachtet, dieselben Umstände, welche Davy's Zweifel veranlassten, demohngeachtet er aber doch die Existenz des Protoxyds zuliess.

Durch Versuche allein kann man zwischen diesen verschiedenen Ansichten entscheiden.

Die Darstellung des Chlorprotoxydes gelingt sehr gut, wenn man das gepulverte chlorsaure Kali mit rauchender Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist, in einem Kolben bei gelinder Wärme erhitzt, so dass die Wärme nur auf den Boden desselben wirkt und die obern Theile dagegen geschützt sind, um die Explosionen zu vermeiden. Eine Blechplatte, welche den Boden des Kolbens aufnimmt, enthält alle deshalb nothwendigen Bedingungen. Das Chlorprotoxyd wurde aus dem kleinen Kolben, worin es sich bildete, durch einen doppelten Heber geleitet, deren jeder Theil eine doppelte Quecksilbersäule enthielt, um das nur beigemengte Chlor zu entfernen. Das erhaltene Gas schien mit Chlor noch sehr überladen zu seyn, denn es bekleidete die Klocken mit einem metallisch aussehenden Ueberzuge; aber dieser Erfolg stellte sich fortwährend ein, selbst nachdem das Gas noch mehrmals mit Quecksilber geschüttelt worden war. Ich fing an einzusehen, dass dieses nicht das Resultat der Wirkung des freien Chlors, sondern der des Protoxydes selbst auf das Quecksilber sey, eine Wirkung, die Davy entgangen war, ohne Zweifel in Folge der Kruste, welche sich durch längere Aufbewahrung auf der Oberfläche des Metalls bildet, und dieses gegen eine weitere Veränderung schützt. Wenn man das Chlorprotoxyd in neue Klocken überführt, so bemerkt man, dass sie bald mit einem metallischen Ueberzuge bedeckt werden, welches den Versuchen, die man mit diesem Gase über Quecksilber anstellt, ein unübersteigliches Hinderniss entgegenstellt. Man kann diese Absorbtion durch

folgenden Versuch sehr deutlich machen. Man lässt das Gas in einen kleinen umgestürzten, mit Quecksilber gefüllten Cylinder treten, so zwar, dass nicht alles Metall daraus entfernt wird. Man verschliesst den Cylinder oder Flacon sorgfältig und schüttelt ihn, indem man denselben in ein Gefäss mit Wasser eingetaucht erhält. Das Wasser muss sehr kalt seyn und das Schütteln in entfernten Zeiträumen geschehen, weil ohne diese Vorsicht das Oxyd detonnirt, das Chlor allein absorbirt wird, und man einen Rückstand von Sauerstoff erhält. Wird aber mit der gehörigen Sorgfalt operirt, so wird alles Chlorprotoxyd verschwinden und der in der Quecksilberwanne geöffnete Cylinder wird sich gänzlich mit Quecksilber anfüllen. Ich habe dieses Resultat durch einen andern Versuch bestätigt; ich behandelte diese Kruste, welche das Gas über Quecksilber hervorbringt, mit schwefelsaurem Wasser. Die filtrirte Flüssigkeit hatte keine Wirkung auf das saure salpetersaure Silber, aber Reagentien zeigten die Gegenwart des Quecksilbers darin an.

Ich habe das Protoxyd nach einem von dem der Herrn Davy und Gay-Lussac abweichenden Verfahren analysirt. Eine Röhre, welche das Oxyd führte, leitete ich auf den Boden eines kleinen Flacons; als dieser mit dem Gase angefüllt war, zog ich die Röhre langsam zurück und verschloss den Flacon, welchen ich darauf mit Vorsicht der Hitze einer Weingeistlampe aussetzte; die Zersetzung war von einer lebhaften Lichtentwicklung begleitet und das Gas fast völlig entfärbt *). Durch Eintauchen in Quecksilber brachte ich den Flacon auf die gewöhnliche Temperatur zurück, öffnete

*) Man muss eine hinreichende Menge Luft in den Cylinder lassen, das Chloroxyd allein würde eine Detonnation veranlassen, die das Gefäss unfehlbar zertrümmern und den Versuch gefahrvoll machen würde.

alsdann den Stöpsel ein wenig, um eine Gleichheit des Drucks zwischen dem Innern des Flacons und der Atmosphäre herzustellen. Ich schritt darauf zur Analyse, indem ich den Flacon unter Quecksilber oder einer alkalischen Auflösung öffnete, um das Chlor absorbiren zu lassen, und untersuchte die Zusammensetzung des Rückstandes mittelst Phosphor. Da der Rauminhalt des Flacons bekannt war, so ergab die Absorbtion durch Alkali oder Quecksilber das Volumen des Chlors. Die Analyse des Rückstandes zeigte an, wie viel atmosphärische Luft in dem Flacon neben dem Chloroxyde geblieben, folglich die Gasquantität, mit welcher operirt worden war, und endlich das Volum des Sauerstoffs, welches sich gebildet hatte. In andern Versuchen liess ich das Gas in der Röhre selbst detonniren, welche dasselbe in den Flacon führte; ich erhielt alsdann unmittelbar ein Gemenge von Luft, Sauerstoff und Chlor. In vier Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Sauerstoff . .	14,1	26,2	18,45	10,0
Chlor	29,2	55,0	34,00	21,6
Luft	11,4	17,5	46,55	24,0
	54,7	98,7	99	55,6
Capacität des Flacons . .	56	99,5	99,5	56.

Man könnte nach diesen Resultaten sich berechtigt halten, zu schliessen, dass im Euchlorin Chlor und Sauerstoff im Verhältniss von 2 : 1 vereinigt sind, und diese Uebereinstimmung mit den Erfahrungen von Davy und Gay-Lussac liessen mich anfangs an ihre Richtigkeit glauben. Indessen hatte ich noch Zweifel über die Reinheit des Gases, welches ich angewendet hatte, und da ich es nicht zweckmässig fand, dasselbe aufs neue mittelst Hindurchleiten durch Quecksilber gänzlich vom Chlor zu befreien, so wählte ich eine andere Reinigungsmethode.

Digitized by Google

Ich liess das Chlorprotoxyd erst in Wasser treten, um eine mit diesem Gase sehr beladene Flüssigkeit zu erhalten und trieb es dann durch Wärme aus seiner Auflösung. Ich untersuchte das Gas auf die oben beschriebene Weise, nachdem ich es zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre hatte hindurch gehen lassen. Wegen des grossen Unterschiedes in der Auflöslichkeit des Chlors und des Chloroxydes musste ich annehmen, dass ein grosser Theil des Chlors während der Auflösung sich zerstreuen, dass in Verhältniss zum Euchlorin nur wenig zurückbleiben würde und dieses auf das Resultat der Analyse einen sehr geringen, nicht in Betracht zu ziehenden Einfluss ausübe. Ich erhielt:

Chlor	11,38	18,50	10
Sauerstoff	9,0	17,08	7.

Um für diese Resultate volles Zutrauen zu erhalten, machte ich einen neuen Versuch mit einer Auflösung, die zuvor mit sehr zertheiltem Calomel geschüttelt worden war. Ich erhielt:

Sauerstoff	29,65
Chlor	16,00.

Ich vermuthete jetzt, dass die Auflösung anfangs ein Gemenge von Chlor und Deutoxyd gewesen sey, welches der *Mercurius dulcis* abgeschieden habe: da ich nun ein vortheilhaftes Reinigungsverfahren in Händen hatte, so änderte ich die Operation auf folgende Weise ab. Das Chloroxyd wurde aus dem Kolben, worin es gebildet wurde, auf den Boden eines kleinen Flacons von 0,04 M. Weite und 0,16 M. Höhe geleitet. Das Ende der Röhre war mit etwas gestossenem Glas umgeben, damit sie sich nicht verstopfen konnte und der Flacon mit Calomel angefüllt, der durch Wasserdampf zu unfühlbarem Pulver gebracht worden war. Ich erhielt jetzt ein Gas, welches, bis auf sehr unbedeutende Differenzen, aus 2 Volum Sauerstoff und 1 Volum Chlor bestand.

Sauerstoff . . .	24,3	19,7	33,0
Chlor	13,0	10,0	17,80.

Für diejenigen, welche diese Versuche wiederholen wollen, muss ich bemerken, dass die Entwicklung des Gases mit Langsamkeit und Regelmässigkeit ausgeführt werden muss. Wenn der Gasstrom rasch ist, so entzieht sich ein Theil Chlor der Wirkung des Quecksilberchlorürs und die Zusammensetzung des Gases wird augenblicklich verändert.

Um aus diesen Versuchen eine genaue Schlussfolge zu ziehen, bleibt mir noch übrig zu untersuchen, ob die Bildung des Deutoxydes in den vorstehenden Versuchen nicht durch eine zu schwache Salzsäure bedingt worden sey. Demzufolge stellte ich neue Versuche an, indem ich die Stärke der Säure nach und nach vermehrte, und so dass ein gelbes Gas entstand, dieses war Chlordeutoxyd.

Ich schliesse aus den vorstehenden Versuchen, dass durch Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali Chlor, oder Gemenge von Chlor und Chlordeutoxyd in abweichenden Verhältnissen entstehen; dass die Annahme unrichtig ist, dass sich unter diesen Umständen ein Oxyd bilde, welches aus 2 Volumen Chlor und 1 Volum Sauerstoff bestehe, und dass dieser erste Oxydationsgrad des Chlors, dessen Existenz die chemische Theorie vermuthen lässt, noch zu entdecken ist.

Von der chlorigen Säure und ihren Verbindungen.

Die Flüssigkeit, welche man durch Behandeln einer schwachen Auflösung alkalischer Oxyde mit Chlor erhält, wird im Allgemeinen als eine Verbindung von Chlor mit dem Oxyde betrachtet. Dieses ist in der That die erste Idee, die sich den Chemikern darbieten musste, als sie in dieser Zusammensetzung die entfärbende Kraft wiederfanden, die das isolirte Chlor besitzt. Die Existenz der Oxydchlorüren

fand sich überdies mit beobachteten Thatsachen in Uebereinstimmung, und diese wurden durch eine leichte Theorie erklärt. Das in einer wenig beständigen Verbindung sich befindende Chlor wird durch den Einfluss mannigfaltiger Umstände abgesondert, deren letztes Resultat die Bildung eines neuen Körpers ist, und in welchen die chemischen Affinitäten stärker neutralisirt sind; die Säuren entwickelten aus diesen Auflösungen Chlor, indem sie mit dem alkalischen Oxyde sich verbanden, und endlich fand Welter die entfärbende Kraft des Chlors constant, sowohl wenn es sich im freien Zustande als Chlor befand, als in Verbindung mit einem Oxyde. Man fragte sich indessen, ob das Chlor unter allen einfachen Körpern der einzige sey, welcher mit den oxydirten Stoffen eine chemische Verbindung eingehen könnte? Aber die unwiderlegliche Entdeckung einer Verbindung dieses Gases mit Wasser zerstörte den einzigen Einwurf, welchen man gegen die Existenz der Oxydchlorüren hervorgebracht hatte.

Indessen vervielfältigte sich die Zahl der chemischen Zusammensetzungen mit ungemeiner Schnelligkeit und aus ihrer Vergleichung floss jene schöne und fruchtreiche Theorie der chemischen Proportionen, welche jetzt die solideste Grundlage ist, auf welche die Wissenschaft sich stützen kann. Sie führt dahin, alle chemischen Erscheinungen unter dieses allgemeine Gesetz zu bringen. Die Zahl der chemischen Verbindungen, welche die Körper bilden können, ist für alle dieselbe; so dass, wenn eine Reihe der Verbindungen gegeben ist, diese Reihe dieselbe bleibt, auf welche Körper man sie auch anwenden mag.

Durch die Anwendung dieser Ansichten auf die verschiedenen Verbindungen zwischen Chlor und Sauerstoff musste man in dieser Reihe noch mehre nicht ausgefüllte Zwischenstuffen beobachten, und man würde zu der Annahme veran-

lasst, dass die Chlorüren der Oxyde Gemenge seyn eines metallischen Chlorürs mit einem Salze, welches aus der Verbindung der oxydirten Base und einer noch unbekannten Säure des Chlors resultire.

Alle Erfahrungen liessen sich indessen auf die eine oder andere Weise gleich erklären, als **Berzelius** eine Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt machte, in welcher auf einen früheren Versuch Bezug genommen wird, der von den Chemikern übersehen zu seyn schien, und der vielleicht die einzige bis jetzt bekannte Thatsache darbietet, welche nicht nach der Hypothese der directen Verbindung des Chlors mit den Oxyden erklärt werden kann.

Berzelius liess in eine Auflösung von kohlensaurem Kali Kaliumchlorür bis zur Sättigung auflösen, und einen Chlorstrom hineinleiten. Er erhielt eine entfärbende Flüssigkeit und es schlug sich Kaliumchlorür nieder. Ich habe den Versuch mit Natron wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Das Alkali-Oxyd wurde folglich desoxydirt und es musste nothwendig eine neue oxydirte Verbindung in der Flüssigkeit sich gebildet haben.

Den einzigen Einwurf, welchen man machen könnte, würde der seyn, dass das Chlorür des Oxydes die Auflösungskraft der Flüssigkeit für das Chlorkalium geschwächt hätte, und obgleich diese Erklärung wenig wahrscheinlich ist, so war es doch Sache des Experiments, zu entscheiden, in wie weit sie begründet seyn könnte.

Unterdessen wurde auch **Liebig**, bei seinen Versuchen über die Wirkung des Chlors auf einige Verbindungen, veranlasst, die Theorie der Chlorüre der Oxyde zu prüfen und er unterstützte die Existenz der Chlorite oder chlorigtsauren Salze mit einigen neuen Erfahrungen. Die merkwürdigste und vielleicht die einzige unter diesen, auf welche man die alte Theorie nicht anwenden kann, ist die Abscheidung der

Essigsäure aus dem essigsauren Kali durch Chlor, woraus eine Flüssigkeit resultirt, welche die entfärbende Eigenschaft in hohem Grade besitzt.

Ich werde jetzt zu den Versuchen übergehen, welche ich zur Aufhellung dieser wichtigen Frage angestellt habe; ich werde aber nur diejenigen derselben anführen, die einiges Licht auf diesen Gegenstand werfen, und wenn sie auch noch etwas zu wünschen übrig lassen, so werden, wie ich hoffe, die Chemiker, welche die Schwierigkeiten kennen, die mit diesem Gegenstande verbunden sind, mir beistimmen, dass auf jedem Schritte hierbei Hindernisse sich entgegenstellen.

Erscheinungen von Oxydation einfacher Körper durch die Chlorüre von Oxyden.

Der grösste Theil der Erscheinungen der Oxydation, welche die Chlorüren der Oxyde bewirken, lässt sich nach verschiedenen Hypothesen erklären. Wenn man annimmt, dass das Chlor mit dem Oxyde verbunden sey, so kann der Sauerstoff, welcher sich auf die Körper wirft, von dem Oxyde oder vom Wasser kommen. Nach der ersten Voraussetzung würde ein metallisches Chlorür und ein oxydirter Körper entstehen. Nach der zweiten, wo der Sauerstoff des Wassers die Oxydation bewirkte, würde ein Hydrochlorat sich bilden. Wenn man endlich die oxydirte Flüssigkeit als ein Gemisch eines metallischen Chlorürs mit einem chlorigtsauren Salze ansieht, wird die Oxydation durch den Sauerstoff der chlorigten Säure bewirkt und oft auch durch den der alkalischen Base.

Liebig führt an, dass die Wirkung des Jods der Theorie der chlorigtsauren Salze günstiger ist als des der alten. Er fand, dass sich Kalkjodat bildete und Chlor sich entwickelte. Es ist aber möglich, dass die Entwicklung des Chlors nur eine secundäre Wirkung seyn könnte, und von der direkten

Digitized by Google

Zersetzung eines Theils Chlorkalk durch die Säure herrührte, die sich anfangs bildete. Ich habe gefunden, dass Phosphor, Schwefel und Arsenik *) dieselbe Art von Zersetzung bewirken. Es entstehen phosphor-, schwefel-, und arseniksaurer Kalk und es entbindet sich Chlor, welches wiederum verschwindet, wenn die zersetzende Substanz in Ueberschuss sich befindet. In der Erwartung, mehr Aufklärung durch die Oxydation von Körpern zu erhalten, die weniger negativ sind, setzte ich einige Metalle der Wirkung des Chlors aus. Auf Silber, selbst möglichst zertheiltes, ist die Wirkung des Chlorkalks sehr langsam und erfordert zu ihrer Beendigung mehre Tage. Am Boden des Gefässes aber findet man einen Niederschlag, der grösstentheils aus Chlorsilber besteht und kaum etwas Oxyd enthält; der übrige Theil ist Kalk. Wenn in diesem Fall das Chlorür eines Oxydes auf das Silber wirkte, so ist die Erklärung natürlich, dass sich das Silber mit dem Chlor verbunden und der Kalk abgeschieden wurde; aber die Erscheinung ist auch der Theorie der chlorigtsauren Salze nicht ungünstig. In der That, wenn man Silberoxyd mit Chlorkalk in Berührung bringt, so wird es schnell weiss, und nach einigen Stunden findet man einen häufigen Niederschlag von Chlorsilber und Kalk.

Wenn man eine Auflösung von Chlorkalk mit Quecksilber schüttelt, so wird dieses angegriffen; es bildet sich ein graues Pulver und der Geruch des Chlorkalks verschwindet vollständig. Die Flüssigkeit enthält nur neutrales Chlorür, und das ausgewaschene und in Salpetersäure aufgelöste graue Pulver präcipitirt das salpetersaure Silber nicht.

---

*) Wenn man Arsenik in Chlorkalk taucht, das an der Luft schwarz angelaufen ist, so wird es bald wieder lebhaft glänzend. Man kann auf diese Weise in wenigen Augenblicken sich glänzende Massen von Arsenik verschaffen.

Digitized by Google

Wird derselbe Versuch mit Eisen angestellt, so wird dieses fast augenblicklich in ein rothes Pulver verwandelt. Der Geruch verschwindet, die Flüssigkeit enthält kaum Spuren von Eisen, während der Niederschlag selbst nur aus Eisenoxyd besteht, ohne Chlor. Es ist ausser Zweifel, dass in diesem Falle die Oxydation eine directe war, man mag sie als das Resultat einer Zersetzung von chlorichter Säure, von Wasser oder von dem Oxyde der Base betrachten.

Bei Anwendung von Zinn, Zink, Antimon und Kupfer wird unter denselben Umständen Oxyd-Chlorür und Kalk niedergeschlagen; beim Zinn und Kupfer entwickelt sich ausserdem Sauerstoff; beim Zinn aber ist diese Entwicklung so schwach, dass ich solche nicht einer freiwilligen Zersetzung des Chlorites würde zuschreiben, wenn dasselbe Phänomen nicht sehr ausgezeichnet beim Kupfer sich gezeigt hätte. Das Kupfer zersetzt die Chlorüre der Oxyde nur mit grosser Langsamkeit. Wenn man ein Kupferblättchen in eine Chlorkalkauflösung taucht, so bildet sich auf seiner Oberfläche eine blaue Decke von Oxyd-Chlorür. Zugleich sieht man kleine Blasen von Sauerstoffgas sich entwickeln. Die Action setzt sich langsam fort, und um die Production des Gases zu beschleunigen, wandte ich sehr fein zertheiltes Kupfer an, wodurch der Versuch zwar abgekürzt, aber das Resultat modificirt wurde, indem der Niederschlag ins Grüne überging.

Wenn wir von der Entwicklung des Sauerstoffs abstrahiren, so erklären sich die Phänomene leicht; entweder das Kupfer bemächtigt sich des Chlors und das Kupferchlorür wurde durch den Kalk in Oxydo-Chlorür zersetzt, oder das Kupfer wurde durch die chlorigte Säure oxydirt und es entstand ein unvollständiger Austausch unter den Elementen des Kupferoxydes und des Chlorkalks, durch eine der beim Silber beobachteten analogen Reaction. Die Entwickelung

Digitized by Google

des Sauerstoffs scheint mir nach der Theorie der Chlorüren von Oxyden indessen ganz unerklärlich, und nach der der chlorigtsauren Verbindungen kann man sie nur erklären, wenn man zulässt, dass das Kupfer mit dem Chlor in Vorzug gegen den Sauerstoff sich verbände. Ohne Zweifel ist die Action complicirt durch die Verbindung der beiden Elemente der chlorigten Säure mit dem Metall, indem das Chlor gänzlich absorbirt wird, und ein Theil des Sauerstoffs wiederum gasförmigen Zustand annimmt. Diese Resultate scheinen mir der Art zu seyn, dass sie die Ueberzeugung derjenigen Chemiker erschüttern, welche annehmen, dass das Chlor direct mit den Oxyden sich verbinde.

Von der entfärbenden Kraft des Chlors und der Chlorüre von Oxyden.

Die Entfärbung der organischen Materien durch die Chlorüre von Oxyden ist nothwendigerweise ein Phänomen derselben Ordnung als die Oxydation der Metalle. Man stellt sich vor bei der Einwirkung des Chlors auf eine gefärbte organische Substanz, dass ersteres aus letzter Wasserstoff abscheide und in Salzsäure, Chlorwasserstoffsäure, dadurch verwandelt werde. Man erklärt aber auch die Bildung dieser Säure, durch die Annahme, dass Wasser zersetzt werde, der Wasserstoff desselben sich mit dem Chlor verbinde, und sein Sauerstoff hingegen auf die gefärbte Materie wirke. Die wenigen positiven Erfahrungen, welche wir über diesen Gegenstand besitzen, erlauben uns nicht, zwischen diesen beiden Hypothesen zu wählen, noch eine derselben als völlig genügend zu betrachten. Nach der Theorie der Oxydchlorüren kann man das Bleichen eben sowohl durch die directe Wirkung des Chlors auf die vegetabilische Materie erklären als wie durch die des Sauerstoffs. Dieser könnte von zersetztem Wasser abgeleitet werden, und es würde ein Hydrochlorat entstehen, oder von dem Alkali-

Oxyde, und die Bildung eines metallischen Chlorürs würde daraus erfolgen. Die beiden letzten Annahmen finden einige Unterstützung in dem gleichen Effect der Entfärbung, welcher durch Chlor und durch die gewöhnliche Bleiche erhalten wird. Das Chlor würde dann nicht mehr das bleichende Princip seyn, sondern nur ein Mittel, um Sauerstoff zu verschaffen, dem die entfärbende Eigenschaft eigentlich angehören müsste. Es ist unnöthig hinzuzusetzen, dass nur eine Oxydation der vegetabilischen Materie die Erscheinungen erklären kann, wenn die entfärbende Flüssigkeit chlorigte Säure enthält.

Welter hat gefunden, dass wenn man ein gewisses Volumen Chlor von einer alkalischen Auflösung absorbiren lässt, die Auflösung eine gleich grosse Bleichkraft besittzt als die eines gleichen Volumens Chlor für sich. Die Erfahrung Welter's ist richtig, aber nur unter dem Umstande, unter welchem dieser scharfsinnige Chemiker operirte. Welter prüfte seine Flüssigkeit mit schwefelsaurer Indigauflösung, aber diese regenerirt Chlor und die Resultate sind und müssen dieselben seyn, wenn man das Chlor vor seiner Reaction auf das Alkali angewandt hätte. Zur Entscheidung der Frage muss mithin eine solche gefärbte Materie gewählt werden, welche ihre Wirkung ausüben kann, ohne dass das Chlor vorher in Freiheit gesetzt wird. Ich wandte nach und nach mehre Auflösungen von Pflanzenfarben an, die ohne Säure erhalten worden waren; ich liess ein gleiches Volum Chlor absorbiren, einestheils in ein Volum Wasser, anderntheils in ein gleiches Volum einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron. Ich prüfte nun vergleichend die chlorometrische Kraft beider Flüssigkeiten. Wenn ich mich der schwefelsauren Indigoauflösung bediente, so fand ich beide Chlorflüssigkeiten von gleicher Stärke; aber mit nicht sauren gefärbten Substanzen war die alkalische Flüssigkeit stets weniger kräftig.

Digitized by Google

Diese Erfahrung wird durch einen andern Versuch bestätigt. Wenn man zu dem Chlorür eines Oxydes, dessen chlorometrische Kraft man geprüft hat, eine Säure zusetzt, und nun aufs Neue untersucht, so findet man, dass die entfärbende Kraft bedeutend zugenommen hat. Bei Anwendung einer nicht sauren, mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnten Dinte, fand ich, wenn die entfärbende Kraft des Chlorürs durch 1 vorgestellt wurde, die des Chlors 1,62. Man erhält dasselbe Resultat, es sey dass man die Dinte vor dem Vermischen mit dem Chlornatron schwach säuert, oder dass man das Chlor frei macht, indem man dem Chlorür selbst Säure zusetzt, obwohl das Verhältniss etwas geringer ist, weil man nicht vermeiden kann, dass Chlor entweiche. Es ist zu bemerken, dass wenn ein Chlorür eines Oxydes seine Wirkung auf eine gefärbte Substanz erschöpft hat, der Zusatz einer Säure zu seinen Wirkungen nichts mehr hinzufügen hann.

Ich habe ein Verhältniss von 1 : 1,66 gefunden bei Anwendung einer Infusion von Klatschrosenblumen (*Papaver Rhoas*); dieses Verhältniss schien constant; indessen ist der Versuch keiner grossen Präcesion fähig, und wenn es auch für die beiden der Prüfung unterworfenen Flüssigkeiten richtig ist, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass es für andere nicht dasselbe bleiben wird.

Aus diesen Resultaten fliesst natürlich der Schluss, dass die Entfärbung durch Chlor für sich und durch chlorigtsaure Salze nicht das Resultat einer gleichen Wirkung auf die organische Materie ist. Kann das isolirte Chlor der vegetabilischen Materie direct Wasserstoff entziehen, während das verbundene Chlor auf diese Substanz durch Oxydation wirken würde? Nur das vergleichende Studium des Bleichens durch beide Agentien kann dieses aufhellen. Für jetzt muss ich mich damit begnügen, festzustellen, dass die Zerstörung der färben-

den Materien durch das Chlor ein verschiedenes Phänomen ist von der Zerstörung derselben Substanzen durch die Chlorüre von Oxyden. Wenn diese letztern wirklich oxydirende Agentien sind, so wissen wir noch nichts darüber, ob der Sauerstoff von einem Oxydchlorüre oder von einem chlorigtsaurem Salze herkomme.

Ich kann diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne die Aufmerksamkeit auf zwei Beobachtungen zu leiten, die für die Künste nicht ohne Interesse sind: die erste ist, dass der chlorometrische Grad der Chlorüren, so wie er bestimmt wird, nicht der genaue Ausdruck ihrer entfärbenden Kraft ist, sondern dass er nur die des Chlors ausdrückt, welches zu ihrer Bereitung diente; die zweite ist, dass die Gegenwart einer Säure die Wirkungen des Bleichens durch die Chloralkalien stets erhöht; man würde sich darnach einige Erscheinungen erklären können, die man in Fabriken farbiger Tücher beobachtet.

Wirkung des Chlorkalks auf Alkohol.

Lässt man Chlor durch Alkohol streichen, so bilden sich Salzsäure, etwas Kohlensäure, eine geringe Menge einer kohligen Substanz und eine eigenthümliche ätherische Flüssigkeit, welche nach der Analyse von Despretz aus 1 Atom Chlor und 2 Atomen ölbildendem Gase zusammengesetzt seyn soll.

Bei der Voraussetzung, dass die, Chlorüre der Oxyde genannten, Zusammensetzungen eine Verbindung von Chlor mit einer oxydirten Base seyn, müsste man dieselben Produkte erhalten, wenn man sie mit Alkohol in Berührung bringt; nur würden die Säuren, so wie sie sich bilden, gesättigt werden.

Um mich davon zu überzeugen, mengte ich eine sehr concentrirte Lösung von Chlorkalk mit Alkohol; das Gemenge erhitzte sich und entwickelte einen Geruch nach

Chlor; beim Kochen bildete sich ein häufiger weisser Niederschlag und es ging eine sehr angenehm riechende, süss schmeckende Flüssigkeit über.

Die in der Retorte zurückgebliebene Masse war alkalisch; der Niederschlag brauste mit Säuren auf und bestand aus kohlensaurem Kalk mit etwas Aetzkalk gemengt. Einige Umstände brachten mich auf die Idee, dass Essigsäure bei diesem Versuche gebildet seyn könnte, ich habe sie aber nicht gefunden. Es entwickelte sich auch während der Reaction nicht die geringste Menge Kohlensäure.

Das Destillat wurde bei einer sehr gemässigten Wärme rectificirt, wobei in der Retorte ein schwacher Alkohol zurückblieb und eine Flüssigkeit überging, die einen sehr durchdringenden ätherischen Geruch besass. Nach folgendem Verfahren kann man dieselbe in reichlicher Menge und in reinem Zustande sich verschaffen.

In einer Retorte von wenigstens 3 bis 4 Pfund Inhalt giebt man ein Gemenge von 1 Theil Alkohol von 33° B. und von 30 bis 32 Theilen sehr concentrirter Chlorkalkauflösung (1 Theil festes Chlorür und 5 Theile Wasser). Man legt eine Vorlage an, die während der ganzen Dauer der Operation kalt erhalten wird. Darauf giebt man wenig Feuer und entfernt dasselbe, sobald die Flüssigkeit anfängt zu kochen. Die Destillation geht dann von selbst ohne weitere fremde Wärme fort; sie wird beendet, wenn keine ätherische Flüssigkeit mehr überdestillirt.

In der Vorlage findet man zwei verschiedene Lagen: die eine schwerere ist der neue Aether, die andere leichtere ist eine Auflösung dieses Körpers in schwachem Alkohol. Man schüttelt das Ganze mit Quecksilber, um ein wenig freies Chlor zu absorbiren, giebt die Masse in eine Retorte, spült die Vorlage mit Wasser aus, welches man mit der ersteren Flüssigkeit vereinigt, und destillirt aufs Neue im Wasserbade.

So erhält man den Aether, auf welchem eine schwach alkoholische und ätherische Flüssigkeit schwimmt, die man zu einer neuen Rectification aufbewahrt.

Die so erhaltene ätherische Flüssigkeit ist nicht rein. Man scheidet den darin enthaltenen Alkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser aus, und sondert das Wasser wieder ab, indem man sie in einer Retorte mit einer grossen Menge trocknem salzsauren Kalk einige Stunden hindurch in Berührung lässt und darauf bei einer Wärme von kaum 60° C. destillirt.

Die zur Bereitung dieses Aethers dienende Chlorkalklösung muss ganz hell seyn, oder nur wenig Kalk suspendirt enthalten, weil sonst die Masse stark aufschäumt. Als ich einen Chlorkalkbrei anwandte, um die grossen Massen von Flüssigkeit zu vermeiden, wurde es fast unmöglich, die Destillation zu leiten.

Ich habe denselben Körper erhalten, als ich durch eine alkoholische Kaliauflösung Chlor streichen liess; es bildete sich aber ein Magma von Kaliumchlorür, welches mich nöthigte, die Operation zu unterbrechen, bevor sich viel Aether gebildet hatte. Auch beobachtete ich, dass diese Flüssigkeit, bei einem Ueberschuss von Alkali, einen dem Cumin ähnlichen Geruch annahm, ein Phänomen, dessen natürliche Erklärung ich später in der zersetzenden Einwirkung des Kali auf das neue Produkt fand.

Diese neue ätherische Flüssigkeit ist von allen bis jetzt von den Chemiker beobachteten Zusammensetzungen verschieden. Ihre Elemente sind Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff.

Das Verhalten, welches sie bei Einwirkung der Hitze zeigt, beweist, dass sie keinen Sauerstoff enthält. Ich liess diesen Aether in Dampfform durch eine, mit kleinen Porcellanstückchen angefüllte und bis zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre streichen. Es schied sich viel Kohle ab, es bildete sich kein Wasser und es erzeugte sich ein Gas,

Digitized by Google

welches fast gänzlich aus Salzsäure bestand, mit einer geringen Menge Chlor und eines brennbaren Gases. Das Chlor wurde durch Quecksilber und die Salzsäure durch Wasser absorbirt. Die geringe Menge Rückstand, die hinterblieb, trocknete ich völlig aus und erhitzte sie mit Kalium, es setzte sich kaum eine Spur von Kohlenstoff ab.

Dieser Versuch setzt ausser Zweifel, dass der neue Aether keinen Sauerstoff enthält. Ich muss noch hinzufügen, dass ich in dem analysirten Gase keine Kohlensäure fand, so wie man es nach den Umständen seiner Bildung vermuthen konnte; ich wollte mich aber darüber bestimmt versichern, um jeden Zweifel über eine so wichtige Thatsache zu entfernen.

Soll dieser Versuch gut gelingen, so muss die Röhre stark erhitzt werden und die Porcellanstückchen müssen ein sehr poröses Pulver bilden, um den Durchgang des Dampfs und der Gase nicht zu verhindern, aber doch fein genug, um den Durchgang zu verzögern; ohne diese Vorsicht erhält man viel mehr freies Chlor und man findet in der Röhre eine gewisse Menge einer Substanz, welche mit Papier Fettflecken macht, wie Oel.

Die Bestimmung des Verhältnisses der Elemente dieser Substanz, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff, ist mir durch Zersetzung mittelst Kupferoxyd gelungen. Jedoch ist diese Substanz, ohne Zweifel wegen der grossen Menge Chlor, welche sie enthält, sehr schwierig zu verbrennen. Nur nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es, eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs zu bewirken. Der Apparat, dessen ich mich dazu bediente, ist der von Gay-Lussac und Liebig. Der Aether wurde in eine kleine Kugelflasche mit sehr enger Oeffnung eingeschlossen, diese auf den Boden der Röhre gelegt und mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Feilspänen von geröstetem Kupfer, welches bis

zum Rothglühen erhitzt und ohne Luftzutritt abgekühlt war, bedeckt; die Röhre wurde mit einem gleichen Gemenge angefüllt.

Die Idee, Feilspäne von oxydirtem Kupfer anzuwenden, habe ich von Dumas entlehnt, und ich bemerke mit Vergnügen, dass ich es seiner Freundschaft verdanke, dieser Analyse ihre Vollkommenheit habe geben zu können; denn in allen mit käuflichen Glasröhren angestellten Versuchen entzog sich ein Theil des Aethers der Verbrennung. In den von Dumas erhaltenen, wenig schmelzbaren Röhren von grünem Glase konnte ich, bei stärkerer Erhöhung der Temperatur, allen Wasserstoff und Kohlenstoff in Wasser und Kohlensäure umbilden. Die Art, wie ich verfuhr, ist folgende: Ich legte auf einen langen Rost eine Lage von zerstückten Kohlen von zwei Zoll Dicke und über diese ein Gitter von Eisendrath, auf welchem die in ein Kupferblech eingehüllte Röhre lag. Nachdem der Apparat so vorgerichtet, umgab ich die Röhre an dem von der Kugelflasche entferntesten Theile mit brennenden Kohlen, und nur wenn die untere Kohlenlage angebrannt war und die Röhre stark rothglühte, verflüchtigte ich den Aether; ich erhitzte vorsichtig, so dass der Dampf langsam und regelmässig fortgeleitet wurde. Als sich kein Gas mehr bildete, brachte ich das Feuer in der ganzen Länge der Röhre an, um die geringe Menge Dämpfe, welche sich noch darin fand, zu zersetzen. Folgendes sind die Resultate dieser Versuche:

1. Versuch.

Aether 0,280 Grammen.

Kohlensäure bei 0° p. 76.

0,071 Lit. = 0,1405 Grm. = Kohlenstoff 0,0388 Grm. = 5,06 Vol.

Wasser:

0,054 Grm.	.	Wasserstoff	0,0060 Grm = 9,61 —
		Chlor .	0,2352 Grm. = 10,62 —
			0,2800.

2. Versuch.

Aether 0,293 Grammen.

Kohlensäure:

0,073 Lit. = 0,1444 Grm. = Kohlenstoff 0,0400 Grm. = 5,22 Vol.

Wasser:

0.060 Grm.	.	Wasserstoff	0,0066 Grm.	= 10,57 —
		Chlor .	0,2464 Grm.	= 11,13 —
			0,2930.	

Bei diesen Versuchen wurde das Chlor durch Subtraction bestimmt, und dessen Menge, obwohl etwas zu stark, scheint auf eine hinreichend genaue Weise dadurch erkannt zu seyn. Ich habe aber auch noch eine andere mehr directe Methode versucht, um dasselbe zu bestimmen; die ätherische Flüssigkeit wurde in einer kleinen Kugel abgewogen, diese in eine grade Röhre gelegt, welche mit Aetzkalkstückchen angefüllt wurde und der Aether in Dampfform über das zum Rothglühen erhitzte Oxyd geleitet. Nach der Operation löste ich die ganze in der Röhre enthaltene Materie in reiner Salpetersäure auf und präcipitirte mit salpetersaurem Silber.

0,744 Gr. Aether gaben Chlorsilber 2,5 = Chlor 0,617 = 82,93 $\frac{2}{6}$
0,872 — — — — — 2,934 = — 0,723 83 — .

Wenn diese analytischen Resultate einer Bestätigung bedürfen, so würde sie in der Zersetzung des Aethers durch Hitze sich finden, weil eines Theils die Gase keinen Sauerstoff enthalten und weil sie andern Theils fast ganz aus Salzsäure bestehen.

Die untersuchte ätherische Flüssigkeit besteht also aus:

1 Atom	Kohlenstoff	.	14,39
2 —	Wasserstoff	.	2,35
2 —	Chlor	. .	83,26
			100,00.

Der Wasserstoff würde in Verbinduug mit Chlor-Salzsäure und in Verbindung mit dem Kohlenstoff percarbonirten Was-

serstoff bilden. Man kann diese Zusammensetzung als ein Bichlorür von percarbonirtem Wasserstoff ansehen. Sie enthält zweimal so viel Chlor als die bekannte Flüssigkeit der holländischen Chemiker, und viermal so viel als die Zusammensetzung, welche sich durch directe Einwirkung des Chlors auf Alkohol bildet. Man könnte sie vorläufig Doppelt-Chloräther nennen.

Die über die Zusammensetzung des neuen Aethers erlangte Kenntniss erlaubt uns, in die chemischen Vorgänge seiner Bildung einzudringen. Sie lassen sich erklären, wenn man die Chlorkalkflüssigkeit als ein Oxydchlorür, oder als ein Gemenge von metallischem Chlorür und chlorigtsaurem Salz ansieht. Bei der ersten Annahme findet die Reaction zwischen 4 Atomen Oxydchlorür und 2 Atomen Alkohol statt. Es entstehen dadurch:

1 Atom Aether,
1 — kohlensaurer Kalk,
3 — Calciumchlorür.

Die Wirkung erscheint in diesem Falle als ein Oxydationsphänomen durch das Oxydchlorür, aber ein Viertel des Kalks entzieht sich dieser Zersetzung. Dieses wird durch die Kohlensäure gesättigt, welche sich zu gleicher Zeit mit dem correspondirenden, in die Bestandtheile des Aethers eingehenden Chlor bildet. Es ist gut, gleich anfangs zu bestimmen, dass bei dieser Reaction augenscheinlich eine Oxydation der Elemente des Alkohols und nicht eine Deshydrogenation durch das Chlor stattfindet.

Bei letzter Annahme würden die Phänomene völlig unerklärlich seyn, weil das Chlor allen Wasserstoff des Alkohols erfordern würde, um sich in Chlorwasserstoffsäure umzubilden, während doch ein Theil dieses Wasserstoffs im Aether sich wiederfindet. Ueberdem müssten, wenn das Chlor wirklich der Stoff wäre, welcher den Alkohol zersetzte, dieselben

Digitized by Google

Produkte entstehen, welche sich bei directer Einwirkung des Chlors bilden; ausgenommen dass die Säuren durch den Kalk gesättigt sind; warum würde ferner der Sauerstoff des vierten Atoms Chlorkalk nicht ebenfalls zur Verbrennung der brennbaren Elemente des Alkohols dienen, wenn diese Wirkung durch die energische Tendenz des Chlors, sich mit dem Calcium zu verbinden, sich begünstigt fände? Mit andern Worten, warum wird nicht alles Chlorür des Oxydes in metallisches Chlorür umgebildet? Obgleich sich nach dieser Hypothese die durch den Versuch erkannten Thatsachen theoretisch erklären lassen, so wird die Theorie doch genügender, wenn man die bleichende Kalkflüssigkeit als ein Gemenge von einem Atom chlorigtsauren Kalk mit drei Atomen Calciumchlorür ansieht. Letztes nimmt keinen Theil an den Phänomenen und die Elemente der chlorigen Säure bewirken allein mit dem Alkohol die Bildung der neuen Produkte. Die drei Atome Sauerstoff der Säure und der des Alkohols sättigen sich mit Wasserstoff und Kohlenstoff, und die zurückbleibenden Bestandtheile finden sich dann genau in dem Verhältnisse vereint, wie solches in dem Aether durch den Versuch dargethan worden ist.

Der Kalk des chlorigtsauren Salzes wird nicht desoxydirt; er verbindet sich mit dem der Kohlensäure so wie sie sich bildet, und das Chlor constituirt mit dem übrigen Kohlenstoff und Wasserstoff den Aether.

Ich habe erwähnt, dass während der Darstellung des neuen Aethers sich immer etwas Chlor entwickelte. Diese Erscheinung beruht auf der Zersetzung eines Theils der Flüssigkeit durch die Kohlensäure auf gewöhnlichem Wege, wodurch Chlor und kohlensaurer Kalk entstehen.

Der Doppelt-Chloräther ist eine sehr helle ätherische, ungefärbte, durchdringend und sehr angenehm riechende, sehr erwärmend und zugleich zuckerartig schmeckende Flüssigkeit. Seine Dämpfe erzeugen im Gaumen eine zuckerartige

Empfindung. Man könnte fast sagen, dass er einen zuckerartigen Geruch besitze. Seine Dichtigkeit ist grösser als die des Wassers. Er kocht bei 70° C.

Man kann ihn für sich allein bei Berührung der Luft nicht verbrennen. Wenn man ihn auf einer Lampe anwendet, so entzündet sich der baumwollene Docht nur, wenn die ätherische Flüssigkeit völlig verdunstet ist. Wenn man aber einen Strom seines Dampfes in die Flamme einer Spirituslampe leitet, so brennt er unter Verbreitung eines starken Rauchs. Man kann ihn auch entzünden, wenn er zuvor mit einem, dem seinigen gleichen, Volum Alkohol gemischt worden ist. Er verbreitet alsdann einen schwarzen, dicken, pikanten Rauch, und der Russ, welcher sich absetzt, giebt mit Wasser behandelt, eine sauer reagirende Flüssigkeit, welche mit salpetersaurem Silber einen starken Niederschlag hervorbringt.

Das Wasser löst sehr wenig davon auf und nimmt einen zuckerartigen Geschmack an; Alkohol mischt sich in allen Verhältnissen damit. Ist der Alkohol nicht sehr concentrirt und wird der Aether in passenden Verhaltnissen zugesetzt, so erhält man eine zuckerartige, aromatische, sehr angenehme Flüssigkeit.

Jod löst sich in dem neuen Aether auf und scheint ihn zu verändern.

Kalium zersetzt ihn bei gewöhnlicher Temperatur; die Wirkung ist sehr langsam, es entwickelt sich Wasserstoff, welcher Kohlenstoff enthält.

Baryt und Kalk zersetzen ihn in der Wärme. In dem Augenblick der Reaction werden sie glühend. Es bildet sich ein metallisches Chlorür; Kohle scheidet sich ab und Wasserdampf und ein brennbares Gas werden entwickelt.

Noch leichter wird dieser Aether durch Kalihydrat zersetzt; die Produkte sind dieselben.

Digitized by Google

Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur eine concentrirte Auflösung von Aetzkali und von Aether zusammen, so geht die Zersetzung langsam vor sich. Es bildet sich Kaliumchlorür. Man kann sie augenblicklich hervorbringen, wenn man den Aether mit einem gleichen Volum Alkohol mengt und schwach erhitzt. Die Einwirkung ist lebhaft.

Es bildet sich zugleich mit dem Kaliumchlorür eine ölige Substanz, welche sich beim Verdünnen mit Wasser abscheidet. Ihre Farbe ist gelb und der aromatische Geruch derselben hat einige Aehnlichkeit mit dem des Cumins. Diese Substanz ist flüchtig. Ich habe sie noch nicht genauer untersucht.

Die Schwefelsäure scheint auf den Doppelt-Chloräther nicht einzuwirken. Erhitzt man denselben mit starker Salpetersäure, so zeigen sich kaum einige nitröse Dämpfe. Die Salzsäure verändert ihn nicht, selbst in der Wärme. Salpetersaures Silber scheint ihn nicht zu zersetzen. Ein Gemenge von Alkohol, Aether und salpetersaures Silber hatte wenigstens nach Verlauf eines Monats kein Chlorsilber abgesetzt.

Chlorigtsaures Ammoniak.

Wenn man in eine Lösung von Chlorkalk kohlensaures Ammoniak giebt, dem so viel kaustisches Ammoniak zugesetzt worden, dass die Zersetzung ohne Gasentwicklung vor sich geht, so erhält man eines Theils kohlensauren Kalk und andern Theils eine entfärbende Flüssigkeit. War die Zersetzung vorsichtig gemacht, so dass nur ein sehr geringer Ueberschuss von Chlorür zurückblieb, so hat die Flüssigkeit einen starken Geruch und Säuren entbinden Chlor daraus.

Diese Flüssigkeit erhält sich bei einer hinreichenden Verdünnung sehr gut; wenn sie aber mit starkem Chlorkalk bereitet wurde, so entweichen schon bei gewöhnlicher Tempe-

ratur im Momente ihrer Bildung langsam Gasblasen. Beim Erhitzen stellt sich ein lebhaftes Aufbrausen ein, und wenn dieses aufhört, besitzt die Flüssigkeit keine den Chlorüren der Oxyde eigenthümliche Eigenschaften mehr.

Das Gas, welches sich während dieser Zersetzung bildet, ist Stickstoffgas, und wenn die Flüssigkeit aufhört dasselbe zu erzeugen, reagirt sie sauer.

Ich habe diese Versuche mit neutralem oxalsauren und neutralem phosphorsauren Ammoniak wiederholt, sie haben ähnliche Resultate geliefert.

Bevor ich die Untersuchung dieser Reactionen verfolge, setze ich nothwendig fest, dass das Chlor bei seiner Trennung vom Kalk, mit dem Ammoniak eine Verbindung ähnlicher Art eingegangen sey; da sich nun die schwächsten Auflösungen von Ammoniak und Chlor augenblicklich in Salzsäure und in Stickstoff zersetzen, so ziehe ich daraus die Folgerung, dass das Chlor nicht an den Kalk gebunden war, sondern dass es eine eigenthümliche Säure bildete, welche nach der doppelten Zersetzung mit dem Ammoniak verbunden blieb. Ich habe bemerkt, dass die Auflösung des chlorigtsauren Ammoniaks in Stickstoffgas und in eine saure Flüssigkeit sich zersetze: die Produkte sind Stickstoff, Salzsäure und salzsaures Ammoniak.

Wenn das chlorigtsaure Ammoniak ist $2\,Az\,H^3 + \underline{\ddot{Cl}}$, so findet die Reaction statt zwischen:

$$\left.\begin{array}{l} 2 \text{ Chlor} + 3 \text{ Sauerstoff} \\ 2 \text{ Stickstoff} + 6 \text{ Wasserstoff} \end{array}\right\} = \begin{array}{l} \text{Chlorigtsaures} \\ \text{Ammoniak.} \end{array}$$

In einer Flüssigkeit, die enthält:

$$\left.\begin{array}{l} 6 \text{ Chlor} + 6 \text{ Wasserstoff} \\ 6 \text{ Stickstoff} + 18 \text{ Wasserstoff} \end{array}\right\} = \text{Hydrochlorat.}$$

Die Produkte sind:

3 Sauerstoff + 6 Wasserstoff = Wasser,

Digitized by Google

2 Chlor,

2 Stickstoff.

Die zwei Volume Chlor zersetzen einen Theil chlorsaures Ammoniak und geben zwei Drittel Vol. Stickstoff und freie Salzsäure.

Diese Berechnungen finden aber nur so weit ihre Anwendung, als das chlorsaure Ammoniak sich in Stickstoff, in Wasser und in Salzsäure umbildet. Man könnte mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das chlorigtsaure Ammoniak bei seiner Zersetzung Phänomene zeigen könnte, die denen anderer chlorigtsauren Salze analog sind, welche unter anderen Produkten auch Chlorate bilden.

Wenn man eine Lösung von Ammoniak der Einwirkung der Wärme aussetzt, so müssten, bei Eintreten der Bildung von Stickstoff und der sauren Reaction der Flüssigkeit, durch Zusatz eines geringen Kaliüberschusses, um die Ammoniaksalze in Kalisalze umzuändern, beim Krystallisiren die ersten Krystalle chlorsaures Kali enthalten, wenn das chlorigtsaure Salz bei seiner Zersetzung solches gebildet hätte: nun zeigt aber diese erste Krystallisation nur Chlorkalium, wenn man mit sehr reinem, auf nassem Wege mit der gehörigen Vorsicht bereitetem Chlorkalk den Versuch anstellte.

Dieses Resultat wird noch durch einen anderen Versuch bestätigt. Man rauche im luftleeren Raume eine Auflösung von chlorigtsaurem Ammoniak, die durch Doppeltausch bereitet worden ist, ab. Die ausgetrocknete Substanz zeigt nicht mehr den eigenthümlichen Geruch der chlorigtsauren Salze. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt daraus kaum einige Spuren von gelben Gase und viel Salzsäure. Sie erzeugt bei der Destillation eine äusserst geringe Menge Stickgas. Dieses besitzt einen pikanten Geruch, welchen es durch Abwaschen, ohne merkliche Volumveränderung, verliert.

Nach diesem Versuche muss man schliessen, dass das

Digitized by Google

Chlorit während der Verdunstung im luftleeren Raume zersetzt oder verflüchtigt worden ist; dass jedoch einige Spuren zurückblieben, welche die letzten Phänomene des Versuchs hervorbrachten. Der bei der Zersetzung des chlorigtsauren Salzes durch Hitze hervorgebrachte Stickstoff und der Geruch des Gases waren ohne Zweifel durch eine geringe Menge dieses Salzes, welches, ohne Zersetzung zu erleiden, sich verflüchtigte, entstanden.

Die Zersetzung, welche das chlorigtsaure Ammoniak freiwillg oder unter Einfluss von Wärme erfährt, brachte mich auf die Idee, dasselbe zur Bestimmung der entfärbenden Kraft des Chlorkalks anzuwenden. Für 8 Volumen Chlor, welche bei Zersetzung des Chlors durch eine Säure frei wurden, würde man 2,66 Volume Stickstoff erhalten. Jedes Volum repräsentirt also 3 Volume Chlor und folglich 30 chlorometrische Grade. Ich habe einige Versuche gemacht, indem ich das kaustische Ammoniak, die neutralen Ammoniaksalze oder die successive Einwirkung der Säuren und des Ammoniaks anwandte. Diese Versuche in geschickten Händen würden vielleicht eine hinreichende Genauigkeit erlangen können, wenn man aber alle ihre Schwierigkeiten erwägt und vorzüglich die beträchtliche Abweichung, die ein sehr kleiner Irrthum bei der Bestimmung des Stickstoffs in die Schätzung des chlorometrischen Grades bringen würde, so musste ich auf diese Methode verzichten, weil sie in den Händen der gewöhnlichen Fabrikanten schwerlich jemals hinreichend einfach und sicher genug werden würde.

Die metallischen Chlorüren existiren völlig gebildet in der Auflösung der chlorigtsauren Salze.

Ich habe den Versuch von Berzelius angeführt, welcher zeigt, dass die Chlorüre in der Auflösung der Chlorite völlig gebildet existiren und habe für das Natron bestätigt,

was Berzelius für das Kali beobachtet hat. Ich werde noch andere Versuche mittheilen, welche die Thatsache auf eine eben so evidente Weise darthun.

Es wurde Kalkchlorür auf nassem Wege bereitet und dafür gesorgt, dass die Temperatur sich nicht erhöhen konnte, um jede Bildung von chlorsaurem Salz zu vermeiden, und dann vorsichtig durch kohlensaures Natron zersetzt. Das dadurch entstandene Natronchlorür wurde einem chlorometrischen Versuch unterworfen; nachdem seine entfärbende Kraft bekannt war, wurde es im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet, darauf in einer der verdunsteten gleichen Menge Wasser wieder aufgelöst und auf's Neue seine entfärbende Kraft geprüft: sie war nicht merklich verändert. Nach Feststellung dieser ersten Thatsache wurde eine neue Menge von, im luftleeren Raume getrockneten, Chlornatrons mit einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen, bis diese den Geruch des chlorigtsauren Salzes völlig weggenommen hatte, es blieb ein Rückstand von Chlornatrium.

Diese Resultate sind beweisend. Das ausgetrocknete Chlornatron enthielt Kochsalz, welches vor dem Abrauchen existirte; es war nicht gebildet durch die Zersetzung von Chlorür des Oxydes, weil die entfärbende Kraft der Flüssigkeit vor und nach dem Verdunsten gleich war. Es hatte sich folglich durch die Einwirkung des Chlors auf das alkalische Oxyd metallisches Chlorür gebildet und es war eine Verbindung von oxydirtem Chlor entstanden.

Diese Resultate werden durch folgenden anderen Versuch bestätigt. Sehr reines Chlornatron wurde im luftleeren Raume concentrirt. Bei einer gewissen Epoche trennte sich die Substanz in drei sich sehr unterscheidende Theile. Der Boden des Schälchens war von kubischen Kochsalzkrystallen eingenommen; die darüber schwimmende Flüssigkeit hatte die Eigenschaften des Chlornatron beibehalten, die oberen Wände des

Schälchens aber waren mit einem efflorescirten Salze überzogen, welches durch die Lösung verunreinigt war, nach dem Abwaschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen ungeleimtem Papier zeigte es aber den Geruch und die Eigenschaften der chlorigtsauren Salze.

Es scheint mir jetzt auf eine unwidersprechliche Art erwiesen, dass keine Verbindung von Chlor mit den Oxyden existirt, dass aber durch seine Einwirkung auf ihre hinreichend verdünnten Lösungen das Chlor ein metallisches Chlorür und ein Salz mit einer Chlorsauerstoffsäure bildet, die wahrscheinlich weniger Sauerstoff enthält, als die Chlorsäure. Wie ist jedoch diese Säure zusammengesetzt?

Die bis jetzt angestellten Versuche zeigen bestimmt, dass in den entfärbenden Flüssigkeiten, welche das Chlor mit den alkalischen Oxyden bildet, das Verhältniss der Elemente ist: 1 At. Radical, 1 At. Sauerstoff, 2 At. Chlor, welches bei der Hypothese der Oxydchlorüre durch die Formel $\dot{R}\,Cl^2$ ausgedrückt wird. Bei jeder andern Hypothese müssen dieselben Verhältnisse subsistiren und die einzigen möglichen Voraussetzungen können durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden: $2\,\dot{R}\,\underline{\ddot{Cl}}^2 + R\,Cl$, oder $3\,R\,\underline{Cl}^2 + \dot{R}\,\ddot{Cl}$, oder $4\,R\,Cl^2 + \dot{R}\,\underline{\ddot{Cl}}$. Die wahrscheinlichste theoretische Annahme ist, dass die chlorige Säure in den Verhältnissen ihrer Elemente der salpetrigen Säure correspondire und dass sie $Cl^2 + O^3$ sey.

Ich habe einen Versuch angestellt, um zu bestimmen, wie viel Kochsalz in der unter dem Namen Chlornatron bekannten Flüssigkeit enthalten sey. Diese Flüssigkeit war so bereitet, dass sie kein fremdes Salz in ihrer Zusammensetzung enthielt; sie wurde im luftleeren Raume zur Trockne gebracht, das Produkt mit einer gesättigten Kochsalzlösung behandelt, welche nur das chlorigtsaure Salz auflöst, und das zurückgeblie-

bene Chlornatrium gewogen. Eine Menge Chlornatrium, welche 4 Atome Natron enthielt, gab 2,122 Kochsalz oder fast 3 Atome. Dieses Resultat ist jedoch das Produkt einer zu verwickelten Experimentirmethode, als dass ich ihm ein grosses Zutrauen schenken könnte. Ich hätte gewünscht, dasselbe durch einen genügenderen Versuch zu bestätigen, aber die noch unübersteigbaren Schwierigkeiten, auf welche man bei der Abscheidung der Chlorite von den metallischen Chlorüren, oder bei der Abscheidung der chlorigen Säure stösst, liessen bis jetzt alle meine Versuche misslingen. Die Krystallisation des chlorigtsauren Natron im luftleeren Raume lässt mich indess hoffen, genügendere Resultate zu erhalten. Diese Versuche aber werden noch eine geraume Zeit erfordern, bis ich dadurch diese Untersuchungen werde vervollständigen können.

Chlordeutoxyd.

Bei den Versuchen, die ich anstellte, um die chlorigte Säure oder ihre Verbindungen zu isoliren, habe ich nicht vergessen, dass Stadion anführte, im isolirten Zustande eine Verbindung von Chlor und Sauerstoff erhalten zu haben, welche genau in den Verhältnissen gebildet sey, welche theoretisch die chlorigte Säure constituiren müssen. Dieser sehr unpassend mit dem Namen Chlordeutoxyd bezeichnete Körper besteht nach Davy und Gay-Lussac aus 1 Volumen Chlor und 2 Volumen Sauerstoff. Der Graf Stadion, welcher diesem Körper eine davon abweichende Zusammensetzung zuschreibt, erhielt denselben durch langsames Entwickeln, bei einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure, ein Umstand, der auf die Resultate einen grossen Einfluss gehabt haben kann. Auch Berzelius scheint geneigt, zu glauben, dass das durch Stadion erhaltene Gas von demjenigen, welches Davy und Gay-Lussac untersucht haben, verschieden sey.

Ich habe das Chlordeutoxyd nach der Methode von Sta-

Digitized by Google

dion bereitet und wenig unter sich übereinstimmende Resultate erhalten, was von einem Gemenge von Sauerstoff in veränderlichen Verhältnissen abhängt. Der folgende Versuch lässt in dieser Hinsicht keinen Zweifel. Ich leitete die Röhre, welche das Chlordeutoxyd führte, unter eine kleine mit Wasser angefüllte Klocke und erhielt eine gelbe Auflösung und Sauerstoff. Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man Chloroxyd über Quecksilber bereitet, aber mit grosser Vorsicht, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden. Die zwei Elemente des Chloroxydes werden absorbirt und es bleibt Sauerstoff zurück.

Gay-Lussac hatte diese Sauerstoffbildung für das mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Chloroxyd bestätigt.

Ich habe die analytischen Versuche wieder angefangen, aber dieses mal, anstatt das Chloroxyd direct zu erhalten, mich seiner Auflösung bedient. Ich brachte es in eine kleine, bis zu zwei Drittel ihres Inhalts damit angefüllte, unter einem Winkel von 45 Graden gebogene Glasröhre, welche durch eine grade Röhre mit einer dritten verbunden war, die Chlorcalcium enthielt. Beim Ausströmen aus dem Apparat wurde das Gas in passende Gefässe geleitet. Die Flüssigkeit wurde vorsichtig erhitzt, und, um Explosionen zu vermeiden, umgab die Röhre ein Baumwollenfaden, dessen Enden hängend blieben unterhalb des Niveau der Flüssigkeit. Der leere Theil war mit ungeleimten Papier bedeckt und ein Wasserstrahl kühlte denselben fortwährend ab. Mit diesen Vorsichtsmassregeln kann man sich mit einer beinah völligen Sicherheit gegen Explosionen schützen. Ich muss anführen, dass das Wasser, woraus das Chloroxyd abgeschieden war, nicht sauer wurde, welches beweist, dass das Oxyd das Wasser nicht zersetzt und sich unverändert daraus abgeschieden hat. Die Analysirmethode war dieselbe wie die für das Protoxyd angewandte; ich will daher nur das Resultat anführen.

Digitized by Google

Sauerstoff	21	19	23,2
Chlor	10	9	12.

Hieraus folgt, dass das nach der von Stadion angegebenen Methode erhaltene Chlordeutoxyd mit Sauerstoff gemengt ist, dass aber dieses Gas genau dieselbe Zusammensetzung hat als das von Gay-Lussac und Davy erhaltene.

Die Chemiker werden die von Stadion angegebene Methode weit bequemer finden; die Wirkung ist langsam und regelmässiger, die Explosionen des Apparates sind ungleich seltener und lässt man auf den leeren Theil der Röhre etwas kaltes Wasser strömen, wenn die Reaction rascher zu werden scheint, so kann man bei einiger Aufmerksamkeit sie gänzlich vermeiden.

Es ist bekannt, dass das Chlordeutoxyd die oxydirten Alkalien in ein Gemenge von metallischem Chlorür, von chlorigtsaurem und chlorsaurem Salz umbildet. Lässt man dieses Gas unter eine mit flüssigem Ammoniak gefüllte Klocke treten, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und zu gleicher Zeit sammeln sich Gasblasen an dem obern Theil der Klocke. Zwei bei diesen Versuchen erhaltene Gase habe ich untersucht und in einem 63, im andern 70 Volume Sauerstoff gefunden; der Rest war Stickstoff. Der Sauerstoff rührt von dem Theile her, der mit dem Chlordeutoxyd gemengt ist; er tritt in die Klocke in Form grosser Blasen; zugleich zeigt sich eine Menge kleiner Blasen, die sich von allen Punkten entwickeln und mit dem Sauerstoff sich vermengen. Das so sich erzeugende Gas ist Stickstoff. Um hierüber Gewissheit zu erhalten, wurde eine mit Ammoniaklösung gefüllte Glasröhre, wodurch ein Strom Chlordeutoxyd geleitet war, umgekehrt hingestellt. Es entwickelte sich lange Zeit hindurch Gas, welches reines Stickgas war. Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man eine Klocke mit Ammoniak

Digitized by Google

und mit wäſseriger Lösung von Deutoxyd anfüllt und über Wasser stellt.

Die vorstehenden Erscheinungen lassen sich leicht erklären. Es entsteht chlorigtsaures Ammoniak, welches sich von selbst und langsam in Stickstoff und in saures Hydrochlorat zersetzt.

Das Chlordeutoxyd veranlasst aber auch, zugleich mit der Bildung der chlorigen Säure, die Entstehung von Chlorat. Raucht man, nachdem die Entweichung von Stickgas aufgehört hat, die Flüssigkeit bei einer gelinden Wärme ab, so bleibt wirklich ein weisses Salz zurück, welches durch concentrirte Schwefelsäure ein gelbes, nach Chlor riechendes Gas giebt. Destillirt man das Salz, so verflüchtigt sich salzsaures Ammoniak und es erzeugt sich ein Gas, welches Chlor, Salzsäure und Stickstoff enthält.

Vauquelin erhielt bei der Destillation von chlorsaurem Ammoniak für sich Wasser, Stickstoff, Chlor, Stickstoffoxyd und saures Ammoniakhydrochlorat. Die geringen Abweichungen in den von mir beobachteten Produkten rühren, wie man leicht einsieht, von der Beimengung des Hydrochlorats her.

Diese Beobachtungen veranlassten mich zu folgenden Versuchen:

Ein Gemenge von Kalichlorat und Ammoniakhydrochlorat zersetzt sich beim Erwärmen, bevor die Temperatur so hoch gestiegen war, um die Schwefelsäure zum Kochen zu bringen. Die Zersetzung ist sehr lebhaft und es entwickelt sich ein Gas, welches sehr stark nach Chlor riecht.

Ein Gemenge von Kalichlorat und von Ammoniaksulfat zersetzt sich unter Wärme und Licht; die Wirkung ist jedoch zu rasch, um sie gehörig untersuchen zu können; setzt man den beiden Salzen eine hinreichende Menge Glaspulver zu, so geht die Zersetzung ruhig vor sich und das Gemenge wird nicht glühend. Das sich entwickelnde Gas greift das

Digitized by Google

Quecksilber an, riecht wie Chlor, ist aber mit Oxyd gemengt. Bringt man den angegriffenen Theil des Quecksilbers mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung, so bildet sich schwefelsaures Quecksilber; wenn man das Gas durch Wasser streichen lässt, so nimmt dieses eine dunkelgelbe Farbe an. Bei einem Versuche detonnirte dieses Gas von selbst in dem Apparate und ich konnte diese Detonnation immer hervorbringen, wenn ich das Gas beim Austritt aus dem Apparate in eine Röhre streichen liess, die durch eine Spirituslampe erwärmt war.

Lässt man sämmtliches Chlor und Chloroxyd durch Quecksilber absorbiren, so bleibt ein Rückstand, der nach der Untersuchung fast gänzlich aus Stickstoff, immer mit einigen Procenten Sauerstoff gemengt, besteht. Lässt man einen Strom von Chlordeutoxyd in Alkohol von 38°B. streichen, so wird die Flüssigkeit sehr gelb, sie verbreitet einen Obstgeruch und zugleich erkennt man den des Chloroxydes. Dieser letztere Geruch verschwindet nach einigen Stunden und die Flüssigkeit reagirt alsdann sauer. Wenn man das Destillat zu verschiedenen Zeiten abnimmt, so erhält man zuerst eine gelbe Flüssigkeit, die kaum Spuren einer sauren Reaction zeigt und im Laboratorium einen angenehmen Obstgeruch verbreitet. Die in der Retorte zurückgebliebene Substanz ist sehr sauer, riecht nach Essigäther und giebt mit salpetersaurem Silber einen starken Niederschlag. Die erste ätherische Flüssigkeit zersetzt sich in einigen Stunden, sie verwandelt sich ganz in Essigäther. Ich zweifle nicht, dass sie chlorigter Aether sey; er ist aber so veränderlich, und die Mittel ihn zu erhalten sind so wenig practikabel, dass ich auf die weitere Untersuchung habe verzichten müssen. Die schönen Versuche von S e r u l l a s über die Umbildung des Alkohols in Essigsäure durch Chlorsäure geben uns die Erklärung der Um-

Digitized by Google

bildung in Essigäther, welche sich mit der chlorigen Säure zeigt. Bei dieser Reaction habe ich keine Chlorbildung beobachtet, was übrigens mit der Theorie übereinstimmt.

Derselbe Aether entsteht durch Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure und Alkohol über chlorsaures Kali; der Versuch ist aber schwierig auszuführen. Jedesmal, wenn man ein Stückchen Chlorat in die saure Flüssigkeit bringt, entsteht ein lebhaftes Aufkochen, es entweicht Chlor und die destillirte Flüssigkeit ist gelb; sie besitzt die Eigenschaften, welche ich bei der mit Chloroxyd bereiteten ätherischen Flüssigkeit angegeben habe. Ich habe diesen Versuch mehrmals wiederholt, aber immer mit verschiedenen Erfolgen; es bildete sich stets ein Gemenge von Essigäther und chlorigtem Aether, einigemal Essigäther allein. Die Operation zeigt so viele Schwierigkeiten, dass es fast unmöglich ist, derselben Herr zu werden.

Wirkung der Wärme auf chlorigtsaure Salze.

Morin hat gefunden, dass die Lösungen der chlorigtsauren Salze in der Wärme noch vor dem Kochen Sauerstoff ausgeben, dessen Abscheidung mit der Wärme zunimmt und beim Kochen sehr rasch vor sich geht. Die zurückbleibende Flüssigkeit ist ein Gemenge von metallischem Chlorür, von chlorsaurem und von unzersetztem chlorigtsaurem Salze. (*Ann. de Ch. et de Phys. II.* 37). Penot und Schwartz zu Mühlhausen haben dieselbe Beobachtung gemacht und scheinen die Produkte als das Resultat eine Wasserzersetzung anzusehen. Nach Grouvelle soll sich die Lösung von Chlorkalk durch anhaltendes Kochen nicht verändern; man könne sie zur Trockne abrauchen, vorausgesetzt dass man sie nicht austrockne, es entwickle sich nur ein schwacher Chlorgeruch (*Ann. de Ch. et de Phys. II.* 17).

Morin und Welter fanden, dass bei einer raschen Wär-

Digitized by Google

me Sauerstoff, sehr wenig Chlor und metallisches Chlorür sich bilden, und Ure hat beobachtet, dass, wenn die Wärme vorsichtig geleitet wird, Chlor, Chlorprotoxyd und darauf Sauerstoff sich entwickeln.

Meine Beobachtungen hierüber sind folgende:

Unterwirft man eine concentrirte Auflösung von chlorigtsaurem Kalk der Destillation, so trübt sich die Flüssigkeit beim Kochen durch Abscheidung von etwas Kalk, und es entweicht zugleich mit dem Wasserdampf eine kleine Menge Sauerstoff, dessen Bildung so lange anhält, als man die Destillation fortsetzt und selbst mit dem Fortschreiten derselben zu wachsen scheint. Die sehr concentrirte Flüssigkeit in der Retorte behält im hohen Grade den eigenthümlichen Geruch des chlorigtsauren Salzes. Ammoniak bewirkt darin unmittelbar ein starkes Entwickeln von Stickgas.

Setzt man das Abrauchen in einer Schale fort, so wird bald das Chlor merkbar und seine Entwicklung dauert bis zum Ende. Der trockne Rückstand hat völlig oder grösstentheils den Geruch nach chloriger Säure verloren, so dass die Zersetzung sehr vollständig ist.

Morin hat gezeigt, dass sich Chlorat bilde. Der folgende Versuch setzt es ausser Zweifel, dass dasselbe entsteht, wenn der Sauerstoff allein durch Kochen entwickelt wird.

Ich füllte einen Kolben mit flüssigem Chlorkalk und erhielt die Auflösung eine Stunde hindurch im Kochen, wobei ich jedoch sorgfältig den oberen Theil des Kolbens gegen Feuer schützte, um das Austrocknen des chlorigtsauren Salzes an den Wänden zu verhindern. Die Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Kali zersetzt und zum Krystallisiren gebracht, wodurch ich eine sehr grosse Menge chlorsaures Kali erhielt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die chlorige Säure sich durch gleichzeitigen Verlust von Chlor und etwas Sauerstoff in Chlorat umbildet. Dieser Sauerstoff entweicht sowohl als der

Digitized by Google

von dem Atom Kalk, welches durch das Chlor in metallisches Chlorür umgebildet wurde.

Die Destillation des chlorigtsauren Natrons hat mit der des chlorigtsauren Kalks viel Aehnlichkeit, es entweicht aber wenig Sauerstoff; auch hat die Flüssigkeit in einem hohen Grade den den Chloriten eigenthümlichen Geruch. Beim Abrauchen zur Trockne entweicht etwas Chlor, der Rückstand ist aber noch reich an Chlorit. Nur nach drei oder vier auf einander folgenden Auflösungen und Abrauchungen wird dasselbe völlig zerstört. Der Rückstand ist ein Gemenge von Kochsalz und von chlorsaurem Natron.

Das chlorigtsaure Kali, welches man im Allgemeinen für leichter zersetzbar hält als das chlorsaure Natron, verhält sich im Feuer durchaus eben so.

Die Temperaturerhöhung und die Gegenwart des Wassers sind die beiden Umstände, welche die Entweichung des Chlors während des Austrocknens der Chlorite bestimmen. Raucht man das chlorigtsaure Natron im luftleeren Raume ab, so beobachtet man, dass sich gegen Ende des Abrauchens etwas Chlor, aber in sehr geringer Menge, erzeugt. Wird der Rückstand destillirt, so erhält man vor dem völligen Austrocknen desselben viel Sauerstoff und wenig Chlor; dieses letztere Gas hört ganz auf sich zu zeigen, wenn das Chlorit völlig ausgetrocknet ist. Man erhält alsdann nur Sauerstoff und Chlornatrium. Dieses Resultat beweisst, dass die chlorigtsauren Salze im wasserleeren Zustande erhalten werden können, was mit einer Erfahrung von Thomson übereinstimmt, welcher durch Reaction von Chlor auf Aetzkalk chlorigtsauren Kalk erhalten hat.

Die interessantesten Resultate der in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche sind:

1) Dass das Chlorprotoxyd benannte Gas ein Gemenge von Chlor und von Chlordeutoxyd ist.

Digitized by Google

2) Dass die unter dem Namen Oxyd-Chlorüre bekannten Verbindungen Gemenge sind von einem metallischen Chlorür mit einem chlorigtsauren Salze.

3) Dass die chlorige Säure ohne Zweifel aus 2 Vol. Chlor und 3 Vol. Sauerstoff besteht.

4) Dass die mineralischen und organischen Substanzen bei Berührung mit den chlorigtsauren Salzen sich durch den Sauerstoff der chlorigen Säure und bisweilen durch den ihrer Base oxydiren.

5) Dass das Bleichen durch die chlorigtsauren Salze auf einer Oxydation der Elemente der gefärbten Substanz durch den Sauerstoff der chlorigen Säure beruht.

6) Dass das Chlor eine grössere entfärbende Kraft besitzt als die chlorigtsauren Salze.

7) Dass das Kalkchlorür bei der Zersetzung des Alkohols die Entstehung eines neuen Aethers veranlasst, der durch 2 Atome Chlor und 1 Atom ölbildendes Gas repräsentirt wird.

8) Dass die chlorige Säure und das Ammoniak sich verbinden können, ohne sich zu zersetzen; dass aber die Zusammensetzung, welche sie bilden, sich von selbst zersetzt und in Wasser, Chlor und in Stickstoff zerfällt.

9) Dass das nach der Methode von Stadion erhaltene Chloroxyd aus 1 Vol. Chlor und 2 Vol. Sauerstoff besteht, eben so wie das von Davy dargestellte.

10) Dass die chlorige Säure der Bestandtheil eines Aethers werden kann, welcher besonders geneigt ist, leicht in Essigäther umgeändert zu werden *).

*) Diese Abhandlung Soubeiran's, welche früher im Journal de Pharmacie erschien, als die im vorigen Hefte über die Einwirkung des Chlors auf Alkohol u. s. w. befindliche Abhandlung gedruckt wurde, sollte vor letztbemerkter in das vorige Heft noch mit eingerückt werden. Der Raum aber erlaubte dieses nicht. Uebrigens ergiebt die Vergleichung, dass die Resultate Soubeiran's über den sogenannten Doppelt-Chlorkohlenwasserstoff durch die der im vorigen Hefte befindlichen Abhandlung vollständig widerlegt sind. d. Red.

Digitized by Google

Analyse eines neuen Doppelsalzes aus Kupfer und Kalk;

von

Ettling aus Frankfurt a. M.

Beschreibung desselben.

Dieses Salz hat eine dunkelbraune Farbe, ähnlich der des Kupfervitriols und ist durchsichtig. Es krystallisirt in regelmässigen quadratischen Säulen, die manchmal auch bis zu einem Drittel der Seitenflächen entrandet sind; so dass eine achtseitige Säule daraus entsteht, deren Grundfläche jedoch ganz bleibt. Bei einigen Krystallen bemerkte ich die mit dem Ebenmassgesetz in Widerspruch stehende Erscheinung, dass bloss drei Seitenkanten entrandet waren, während die vierte ganz scharf blieb. Dieses Salz verwittert an der Luft zum Theil. Die grösseren regelmässig gebildeten Krystallen scheinen luftbeständiger zu seyn *).

Darstellung des Salzes.

Man erhält dasselbe, wenn man 1 Aeq. neutrales essigsaures Kupferoxyd mit 1 Aeq. Kalkhydrat und etwas Wasser zusammenreibt, dann das 6 — 8fache Wasser zusetzt, erwärmt und nun so viel Essigsäure hinzufügt, bis das anfangs ausgeschiedene Kupferoxydhydrat wieder aufgelöst ist. Die Flüssigkeit, welche nun dunkelgrün erscheint, wird filtrirt und an einem 20 — 30° warmen Ort zum Verdunsten hingestellt, wo das Salz langsam herauskrystallisirt. Ich erhielt dasselbe auf diese Weise in Krystallen, deren Grundflächen über einen halben Zoll massen.

---

*) Dieses Doppelsalz ist von ausgezeichneter Schönheit, die Krystalle haben oft einen Viertelzoll im Durchmesser. d. Red.

Digitized by Google

Qualitative Analyse.

a) *Aufsuchung der Basen.*

Ein Theil des Salzes, mit Wasser übergossen, löste sich schnell und vollständig darin. Die mit etwas Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit gab mit:

1) Schwefelwasserstoffwasser einen braunen Niederschlag. Er ward nach dem Auswaschen in etwas verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit

   a) Ammoniak versetzt. Es entstand ein blauer Niederschlag, der sich in einer grösseren Quantität Ammoniak mit lasurblauer Farbe vollkommen wieder auflöste (Kupfer).

   b) Blutlaugensalz gab einen braunen Niederschlag (Kupfer).

   c) Schwefelsäure brachte keine Veränderung.

2) Die von dem durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ward bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoff-Geruchs erwärmt und filtrirt. Sie verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

   a) Schwefelwasserstoff-Ammoniak gab keinen Niederschlag.

   b) Schwefelsäure erst nach längerem Stehenlassen einen weissen Niederschlag.

   c) Oxalsaures Ammoniak gab einen starken weissen Niederschlag von Kalkerde.

   Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit ward durch

   d) phosphorsaures Natron nicht verändert.

b) *Aufsuchung der Säure.*

1) Salzsaurer Baryt gab in der Flüssigkeit keinen Niederschlag.

2) Salpetersaures Silberoxyd eben so.

3) Auf glühenden Kohlen verpuffte das trockne Salz nicht, sondern blähte sich auf und verkohlte sich.

4) Trocknes Salz mit Schwefelsäure übergossen entwickelte einen starken Geruch nach **Essigsäure**.

Quantitative Analyse.

Die Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht auf die gewöhnliche Weise geschehen, da bei einem Versuch das Salz bei einer Temperatur von ungefähr 60° R. schon zerfiel und auch Essigsäure frei ward; es musste demnach die Bestimmung desselben bis zu der der Essigsäure verschoben werden.

a) Bestimmung der Basen.

1000 Gewichtstheile des Salzes wurden auf einem tarirten Uhrschälchen abgewogen, in Wasser aufgelöst, in einen Cylinder gegeben, gehörig verdünnt und so lange ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, als noch ein Niederschlag entstand. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, ward die Flüssigkeit auf ein zuvor mit Salpetersäure und dann mit Wasser gewaschenes Filter gegeben und zuletzt der Niederschlag selbst. Er ward mit Wasser so lange gewaschen, bis ein Tropfen des Aussüsswassers, auf Platinblech verdunstet, keinen Rückstand mehr hinterliess. Er ward nun mit Salpetersäure vom Filter aufgelöst, in einer kleinen porcellanenen Abdampfschale abgeraucht und nachdem er trocken geworden, schwach geglüht und gewogen. Es wurden 164,7 Gewichtstheile Kupferoxyd erhalten.

Die von dem Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit ward in einem Glaskölbchen eingeengt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und so lange mit oxalsaurem Ammoniak versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Nachdem sich derselbe voll-

Digitized by Google

kommen abgesetzt, ward er auf ein vom Kalke durch Auswaschen mit Salpetersäure befreites Filter gegeben, nach dem Auswaschen getrocknet und in einem Platintiegel geglüht, wobei das Filter mit verbrannt wurde, hierauf mit einigen Tropfen kohlensaurer Ammoniak-Lösung befeuchtet, nochmals schwach geglüht sammt dem Tiegel tarirt, aus demselben herausgenommen und das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Kalks (wie auch bei der Wägung des Kupferoxyds geschehen) durch in dem Tiegel gelegtes Gewicht ausgemittelt. Es betrug 206 Gewichtstheile, was 115,9594 Gewichtstheilen Kalk entspricht.

b) Bestimmung der Essigsäure und des Krystallwassers.

0,3 Grammen des Salzes wurden mit frischgeglühtem Kupferoxyd genau gemischt und in eine Verbrennungsröhre gegeben, mit der Vorsicht, dass zuerst eine Lage Kupferoxyd den Anfang und zuletzt noch eine solche den Beschluss machte. An diese Röhre ward ein genau tarirtes Chlorcalcium-Röhrchen gesteckt und dieses wiederum durch ein Gasleitungsrohr mit einem hydrargyropneumatischen Apparat in Verbindung gebracht. Die Röhre ward nun zuerst warm und nach und nach ganz glühend gemacht, bis keine Gasentwicklung mehr statt fand. Nach dem vollständigen Wiedererkalten des Apparates ward das Quantum der erhaltenen Kohlensäure bestimmt. Es betrug bei 27,75″ Barometer und 7° Cels. Thermometerstand 122 Cubikcentimeter, die Chlorcalciumröhre hatte 0,161 Grammen zugenommen.

Berechnet man das Volumen der erhaltenen Kohlensäure auf 0° Cels. Temperatur und 336 Linien Barometerstand, so erhält man 114,3106 Cubikcentimeter, welche 0,226309 Grammen wiegen, denn 1000 C. C. wiegen 1,97978 Gr.

100 Kohlensäure entsprechen 27,65 Kohlenstoff; folglich die gewonnenen 0,226309 = 0,062574 Kohlenstoff, welcher

wieder 0,13163 Gram. Essigsäure entspricht, da 47,536 C : 100 $\bar{A}$ = 0,226309 : 0,13163.

Die erhaltenen 0,161 Wasser entsprechen 0,0178549 Wasserstoff. Zieht man hiervon die zur Zusammensetzung der Essigsäure gehörige Quantität mit 0,007662 ab, so bleiben 0,010192 Wasserstoff übrig, welche 0,09191 Gram. Krystallwasser entsprechen.

Alles Erhaltene auf 100 berechnet findet man:

11,5959	Kalk,
16,4700	Kupferoxyd,
43,8766	Essigsäure,
30,6364	Krystallwasser.
102,5789.	

Nach Berzelius's Atomengewichten berechnet wäre dieses Doppelsalz zusammengesetzt aus:

1 Aeq.	Ca O	= 356,019	in 100 =	11,71915
1 —	Cu O	= 495,695		16,31689
2 —	$\bar{A}$	= 1286,374		42,34383
8 —	Aq	= 899,508		29,62022
		3037,596		100,00009.

Chemische Untersuchung des Badeschlamms in Driburg;

von

Dr. E. Witting in Höxter.

In der vor einigen Jahren erschienenen Schrift: „Ueber die Wirkungen der eisenhaltigen Mineralquellen von Driburg und Herste," von dem verstorbenen Brunnenarzte Dr. Ficker, finden wir auch einen wichtigen Beitrag zur Kenntniss des dor-

Digitized by Google

tigen Badeschlamms, sowohl hinsichtlich seiner Entstehung wie auch seiner chemischen Bestandtheile. Dumenil hat diesen Badeschlamm näher untersucht, und in therapeutischer Hinsicht befriedigende Resultate dabei erhalten.

Der Dr. Ficker hat das Verdienst, vorzugsweise die Schlammbäder für Driburg eingerichtet zu haben; und in der That wird man schon beim Besuche jenes Moores, woselbst der Schlamm gewonnen werden muss, durch die daselbst statt findende Entwicklung von Schwefelwasserstoff von der Brauchbarkeit desselben überzeugt.

Die eine Viertelmeile von Driburg befindlichen Satzer Schwefelquellen sind als vorzüglich einflussreich für die Bildung dieses Schlamms zu betrachten. Es findet sich dort eine sumpfigte Wiese, reich an Torf oder Moorerde, welche namentlich in der Nähe der Quellen unter der humusreichen Substanz eine Lage Thon ansetzt. Was dieser Erde noch einen Vorzug vor ähnlichen Produkten einräumen mögte, besteht darin: dass nicht bedeutende Mengen von Sand, die eine umständliche Behandlung des Badeschlamms erforderlich machen würden, vorhanden sind.

Ein besonderes Augenmerk hatte ich vor Beginn der Analyse noch auf den Umstand gerichtet, wie erst nach und nach bei mehr anhaltender Erwärmung der Bäder sich der Geruch nach dem geschwefelten Wasserstoffgase bedeutend verstärkt, und dieses selbst durch die erhöhte Temperatur mehr hervortritt, also dass ein beträchtlicher Hitzgrad dazu erforderlich ist, jene Gasart vollständig zu entwickeln. Damit steht auch die Beobachtung Ficker's, welcher nach öfterm Erwärmen und mehrmaligem Gebrauche die Schlammbäder an Kraft zunehmen sah, in genauer Verbindung. Verhältnisse dieser Art hat Brandes bereits bei den ausgezeichneten Schwefelschlammbädern zu Meinberg nachgewiesen.

Digitized by Google

Physische Kennzeichen und Bestandtheile des möglichst von den gröbern vegetabilischen Theilen gereinigten Badeschlamms.

Die Farbe dieses Badeschlamms ist schwärzlich; getrocknet ist er mehr braun. Das specifische Gewicht, bedeutend in Vergleich anderer, welche beträchtliche Antheile von Sand u. s. w. enthalten, verschieden, ist = 1,040. Zwischen den Fingern zerrieben erscheint der Schlamm sehr geschmeidig, abfärbend. Der Geruch desselben im angefeuchteten Zustande ist sehr bituminös - schwefelwasserstoffartig. Der Geschmack bitterlich - bituminös, nach Schwefelwasserstoff. Die atmosphärische Luft äussert auf den angefeuchteten Schlamm wenig Einfluss, auch nach längerer Zeit war der Geruch noch vorhanden. Im scharfgetrockneten Zustande verband sich der Schlamm schwer mit Wasser, den eben bemerkten Geruch sodann weniger ausstossend.

Sechzehn Unzen des zum Bade angefertigten Schlamms hinterliessen bei sorgfältiger Verdunstung einen pulverartigen trocknen Rückstand von bräunlicher Farbe, der $2\frac{1}{2}$ Unzen wog. Dieser Rückstand entwickelte beim Verbrennen einen starken empyreumatischen Geruch nebst Flamme, bei trockner Destillation gekohltes Wasserstoffgas, empyreumatisches Oel, Schwefel u. s. w. Als Rückstand nach der vollkommenen Einäscherung fand ich für 100 Gran nur noch 14 Gran eines weisslich und grau röthlichen Pulvers, während Dumenil = 17,500 p. C. des Gewichtes annimmt.

Bei der Erhitzung des Schlamms im angewässerten Zustande entwickelte derselbe in der pneumatischen Geräthschaft Hydrothiongas.

100 Gran des trocknen Schlammes wurden mit absolutem Aether wiederholt unter öftern Umschütteln behandelt. Die Flüssigkeit färbte sich gelblich und hinterliess bei mehrmali-

ger Verdunstung eine harzigte bituminös riechende Masse, die als Wachsharz sich auswiess, = 0,25 Gran.

Der in Aether auflösliche Rückstand wurde auf ähnliche Weise mit absolutem Alkohol bei gelinder Wärme behandelt. Nach Filtriren wurde die gefärbte Tinktur verdunstet und der Rückstand als grünlich gelbes bituminöses Harz bestimmt. Das Gewicht desselben war = 0,050 Gran.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurden 100 Gran des trocknen Schlammes mit 120 Gran Aetzkalis im Platintiegel vermengt, zur Laugenconsistenz Wasser hinzugefügt, die Masse zur Trockne eingedunstet und dann gelinde geglühet. Die rückständige Masse wurde mit wasserhaltigem Weingeiste warm digerirt und mit essigsaurem Bleioxyde versetzt. Der Niederschlag, mit verdünnter Salpetersäure behandelt, setzte ein bräunlich gefärbtes Sediment von Schwefelblei ab, welches einen Schwefelgehalt von 1,40 Gran entsprach.

100 Gran der Moorerde wurden im Platintiegel geglüht und zu Asche verwandelt. Diese letztere mit verdünnter Hydrochlorsäure behandelt, lieferte einen Gewichtsverlust von sich entwickelnden Gasen = 4 Gran, die deutlich den Geruch nach Hydrothionsäure verriethen. Zu gleicher Zeit wurden aber auch Kohlensäure entwickelt und deren Menge nach den gelösten Erden berechnet. Es ergab sich für die Hydrothionsäure ein Gewicht von 1,25 Gran, folglich 1,17 Gran Schwefel. Dass dieser Schwefel präexistirend war, zeigten mir verschiedene Versuche hinlänglich, namentlich, wie auch Dumenil S. 92 des Fickerschen Werkes anführt, das Auslaugen und Erhitzen der Moorerde vermittelst Aetzkalilauge und nachheriger Zusatz von Säuren, wobei sich der deutliche Geruch nach Hydrothionsäure äusserte.

Da die Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Schlammes auf bekannte Weisen geschah, und kein besonderes In-

tereſse weiter darbieten, so beschränke ich mich darauf, sogleich das Resultat dieser Untersuchung anzuführen.

In 100 Gran der getrockneten gereinigten Schlammerde waren vorhanden:

Bituminöses Wachsharz . .	0,25 Gran
Bituminöses Harz	0,50 —
Eisenoxyd mit Spuren von Manganoxyd	0,25 —
Kieselerde	2,50 —
Schwefel	1,17 —
Thonerde	0,50 —
Extractivstoff	1,50 —
Salzsaures Kali	Spuren
Kohlensaure Talkerde . . .	2,58 —
Kohlensaurer Kalk . . .	8,00 —
Schwefelsaurer Kalk . . .	0,50 —
Phosphorsaurer Kalk . . .	Spuren
Salzsaurer Kalk	0,25 —
Salzsaure Talkerde . . .	0,30 —
Humussäure	14,00 —
Pflanzenfaser und Feuchtigkeit .	67,00 —
	100.

Der Schwefelgehalt ist natürlich im gewöhnlichen rohen Schlamme in geringerer Menge vorhanden.

Die Heilquellen von Abano;

von

Dr. E. v. Andrejiewsky.

(Der Verf. dieser Abhandlung begleitete den Herrn Geheimenrath v. Gräfe auf dessen Reise nach Italien im Jahre 1829, wo sich letzter eine Woche in Abano aufhielt und den Verf. zu der

Analyse dieser Quellen veranlasste, die derselbe später zum Gegenstande seiner Inaugural-Dissertation (*De therm. Aponensibus in Agro Patavino. Berolini* 1831) benutzte. Diese Arbeit ist in dem Journal für Chirurgie u. Augenheilk. von v. Gräfe und v. Walther B. XV. S. 550 u. s. w. enthalten und daraus der nachfolgende Auszug bearbeitet). d. Red.

Am östlichen Abhange des Euganeischen Massen- und Kegelgebirges, in den segensreichen Fluren, welche die fruchtbare Niederung zwischen den Bacchiglione und dem Esteschen Kanale bilden, brechen, in dem Umfange einiger Stunden zerstreut, mehre heisse Quellen zu Tage, in den Commünen Abano und Bataglia, deren erste blos die Bäder gleichen Namens, die zweite aber fast alle übrigen, und zwar S. Pietro Montagnon, Monte-Grotto, S. Elena, S. Bartolomeo und Casanova enthält.

Alle Heilquellen des Paduaner Gebietes entspringen theils in der Nähe, theils aus den Gipfeln kleiner, vereinzelt sich erhebender Hügel, *Monti isolati* von den Einwohnern genannt. Diese Hügel tragen das Gepräge einer anmuthigen Landschaft, sie sind arm an wildströmenden Bächen. Der salzige See zu Arqua und die darin befindlichen Geschöpfe, so wie die chemischen Bestandtheile der heissen Quellen lassen vermuthen, dass sie unten im Schoosse der Erde, wenigstens an gewissen Orten, dem adriatischen Meere einen freien Zugang gestatten. Sie bestehen vorzüglich aus einem sehr regelmässig horizontal geschichteten Kalkstein, dem viel Thon und Kiesel anhängt, man findet darin Feuersteine, Chalcedone, Dolomit, und in den Tiefen der Steinbrüche des *Monte Merlo* kam Spallanzani auf Spuren granitischer Bildungen. Der *Monte rua* ist aus senkrechten Porphyrsäulen zusammengesetzt, worin man Feldspath, Schörl, schwarzen Glimmer, auch Olivin findet. Bimsstein kommt selten und nur auf dem

Monte Schiva vor, dagegen viel Resinit und Pechstein von schwarzen und bräunlichen Farben.

Die Hügel, denen die Thermalwasser entsprudeln, ruhen fast durchgängig auf einem Lehmboden, der nur zuweilen von torfhaltigen und sandreichen Stellen unterbrochen wird.

Die Abaneser Heilquellen, die berühmtesten unter den Euganeischen, entspringen 12 Meter über dem Spiegel des adriatischen Meeres auf dem Gipfel des Montiron, ein kleiner kaum 13 Fuss hoher Hügel, dessen Plateau nach Vandelli kaum 200 Fuss im grössten Durchmesser hat; er kann wegen der vielen daselbst hervorbrechenden Sprudel als der eigentliche Kessel des Wasservulkanes betrachtet werden. Fast der ganze Montiron verdankt seine Entstehung einem, vielleicht seit Jahrtausenden thätig erhaltenen, Versinterungsprocesse. Compacte kalkartige Massen, von schönen Pisolithen durchbrochen, trifft man nur auf der südlichen Seite, auf der westlichen nichts als Tuffstein. Das Plateau ist ein kahler unfruchtbarer Fels, voller Risse und Oeffnungen. Der Wiederhall der Fusstritte überzeugt uns, dass die innern Theile des Hügels mit unterirdischen Höhlen versehen sind, in denen sich die heissen Wasserdämpfe nicht ohne ein gewisses Geräusch herumwälzen. Wo sie sich hin und wieder anhäufen, erhitzen sie den Boden und veranlassen auch wohl Explosionen, wie zuletzt im Jahr 1817.

Die Kunst, die in der Nähe des Montiron schöne Badeanstalten errichtete, hat zum Schutz der Quellen selbst nichts gethan; unbedeckt und uneingefasst fliessen sie einher. Am südlichen Abhange findet sich eine Mühle, deren tuffbeladenes Rad die bewegende Kraft von einem Wasser zwischen 50 bis 55° R. erhält.

Von den Quellen entspringen einige vereinzelt, andere gemeinschaftlich, einige sind beständig, andere nur temporär. Die zusammenfliessenden Wasser derselben bilden theils Pfüt-

Digitized by Google

zen, theils Reservoirs, theils Bäche; letztere speisen die Bäder, Schlammbehälter und Mühlen. Abano hat drei Schlammbehälter, die bei ihrer kärglichen Einrichtung reich an fremdartigen Substanzen werden müssen. Uebrigens erheischt die Einrichtung, dass der einmal angewendete Schlamm, ehe man ihn aufs Neue wieder gebraucht, ein Jahr lang dem Luftzuge und zwei Jahr lang den Gräben, denen die Fangaroli den fehlenden zu entnehmen pflegen, ausgesetzt wird.

Der frische Schlamm erscheint als ein schmieriges, streng riechendes graues Gemenge, von 40 bis 58° R. Temperatur. Schwefelwasserstoff und Kohlensäure sind selten im freien Zustande darin vorhanden. Jod und Brom liessen sich darin nicht nachweisen, wiewohl der Schlamm sonst dieselben Stoffe enthält wie das Mineralwasser, nur mit dem Unterschiede, dass die in letztern untergeordneten Bestandtheile, Eisenoxyd, Kieselerde, Thonerde und organische Stoffe im Schlamm vorwalten.

Die Quellen des Montiron haben zwar einen verschiedenen Hitzgrad von 58 bis 69° R., die Ursache davon liegt aber meines Erachtens allein in dem Umstande, dass einige unmittelbar und auf kurzem Wege, andere fern von dem Heerde, nachdem sie schon von voluminösen Steinmassen durchdrungen, zur Oberfläche gelangen, oder selbst in den abfliessenden Bächen und sofort ihr heisses Wasser einem kältern beimischen.

Die organischen Substanzen in den Quellen des Montiron.

Seitdem Plinius gesagt hatte (*Hist. nat. libr. II. c.* 106), dass in den Euganeischen Quellen grünende Kräuter gedeihen, haben spätere Schriftsteller mehr oder weniger bestimmt über diesen Punkt sich ausgelassen. Wie dem auch sey, niemand, der die Euganeischen Quellen besuchte, wird die Existenz von Cryptogamen in denselben läugnen, rücksichtlich

Digitized by Google

der Phanerogamen verdient folgendes Beispiel Aufmerksamkeit. Der Generaldirektor der Bäder, Dr. Zacchinelli, entdeckte im Mai 1820 zu Monte Grotto ein Exemplar von *Samolus Valerandi*, dessen Wurzel in einem warmen Schlamm von 54° R. steckte, während der Stengel mit noch heisserem Wasser umspült war, demohnerachtet aber frisch vegetirte. Der Same hatte sich wahrscheinlich im Herbst bei der Füllung des Schlammreservoirs verschleppt. Die Pflanze, welche ich unter der höchsten Temp. erblickte, war *Zannichellia palustris*, in einem Abflussloche des Montiron, bei 28° R. Conferven und Tremellen, vorzüglich *Conferva bulbosa*, findet man in grosser Menge in den Gräben, besonders bei 40° R. Ausser den bekannten Algen kommen in den Euganeischen Thermen einige eigenthümliche vor, welche Mandruzzato, gegen Vandelli, sämmtlich auf *Conferva gelatinosa* zurückzuführen versuchte. Ich bin indess der Ansicht Vandelli's, welcher von diesen Conferven folgende beschreibt:

1) *C. alba. In aquis thermalibus St. Petri et Domus novae, ubi earum calor est graduum* 50° *R., vidi C. albam, quae istius modi calorem accepit a vehementi illo calore, nam ipsa conferva, ubi aquae calor ad solos* 40 *gradus pervenit, subcinerea est.*

2) *C. anonyma. Insuper suspicor filamenta illa alba quae innatant in ductibus Aponi, ubi calor est graduum* 40*, esse confervae specium, quae paulatim a tophacea materia incrustatus atque sub forma tophi vermiculari coagmentatus.*

3) *C. aponitana. Folio triquetro fere algae maritimae similis et C. aponitana ramosa in fibra longissima capillari vesiculis donata* (38° *R.*).

4) *C. capillacea simplex, ab herbacea membrana oriens* (35° *R.*).

In den Bächen des Plateaus, wo die Temp. weder 60° R.

übersteigt, noch unter 35° sinkt, bemerkt man ein Gemenge zarter, kaum eine halbe Linie dicker, ungefähr 2 Zoll langer Fasern von gelblichweisser oder aschgrauer Farbe, bald gehäuft, bald vereinzelt, selten zahlreich. Bei ruhiger Strömung liegen sie gerollt neben einander, setzen sich Hindernisse entgegen, so werden sie verwirrt und zusammengeknäuelt und veranlassen dann jene unregelmässige Figuren, welche Vandelli als besondere Species trennte, die aber nach meinem Dafürhalten blos von der *C. alba* herrühren. Mandruzzato erklärte die *C. alba* für ein Produkt vegetabilischer Zersetzungen; doch verdient diese Hypothese keine Berücksichtigung, weil das Gewächs als eine zu stete Erscheinung vorkömmt, und weil man dasselbe auch anderwärts, z. B. in den kalten Schwefelwässern bei Neapel del Muraglione (Castellamare 17° R.) antrifft, wo sich nicht die mindesten Spuren zerstörter Pflanzenstoffe vorfinden.

Von allen andern Cryptogamen der Thermalwässer verdient aber die *Ulva labyrinthiformis* im hohen Grade die Aufmerksamkeit. Um dasjenige zu bilden, was man gewöhnlich unter diesem Namen begreift, concurriren nicht nur organische, sondern auch mechanische und chemische Processe. Deshalb das widersprechende Verweisen desselben Individuums in die todte und lebendige Welt. Johann Dondi hielt sie für ein blosses Sediment, Linné zählte sie zu den Ulvaceen, Agardh rechnet sie zu den Oscillatorien, Bory de St. Vincent reihet sie als Anabäine in die Oscillarien, die zweite Gattung der Arthroideen, welche bald Pflanzen, bald Thiere sind, ein, und behauptet, dass sie mit dem Thiothermin, der animalischen Thermalmaterie, identisch sey. Sie ist nun ohne Zweifel eine Oscillatoria, aber mit dem Thiothermin, welches ich ebenfalls in den Abaneser Quellen beobachtete, stimmt sie nicht überein.

Die *Oscillatoria labyrinthiformis* (*Ulva . . . Guelden-*

Digitized by Google

staedt, *Ulva labyrinthiformis* *Linn.*, *Ulva thermalis valvulosa* *Vandelli*, *Ulva vesicaeformis* *Delarbre*, *Anabäina*, *Bory de St. Vincent*) liebt vorzüglich die stehenden Wässer und Abflussgräben des Montiron, von 45 bis 50° R. Im Frühling bildet sie eine flache, schwimmende, grüne, schleimigte, mit Bläschen versehene Membran. Späterhin, durch aufgenommenen Tuff beschwert, taucht sie etwas unter, verliert die Bläschen, aus denen kegelförmige, 2 bis 4 Zoll hohe Schläuche entstehen, die bald glatt, bald seitlich mit Bläschen bedeckt sind. Diese Schläuche sind an der Basis einfach oder mehrfach, an der Spitze rund oder kopfförmig, bisweilen unregelmässig gefranzt, aussen grün, innen gelblich. Durch aufgenommenen Tuff beschwert, taucht die Oscillatorie etwas unter, und im Herbst ruht sie auf dem Grunde der kleinen Teiche mit salinischen und erdigen Theilen geschwängert. Sie erreicht eine Dicke von 3 bis 4 Linien. Die Köpfe der Schläuche und die Schläuche selbst platzen; die darin eingeschlossenen Gasarten entweichen und das Gerüst stürzt zusammen; öfters erheben sich gleichzeitig fibrös begränzte Zwischenräume, welche mannichfach verschlungene Zellchen erzeugen. Die Pflanze wird nun ziegelfarben, enthält aber noch einzelne grüne und weisse Flocken, von denen die ersten den vergangenen, die letzten den zukünftigen Zustand bezeichnen. Die Schläuche flachen sich ab, gehen in Tuff über, und nur noch wenige rothe oder grüne Flecken deuten den frühern vegetabilischen Ursprung an. Befruchtungswerkzeuge konnten nicht entdeckt werden.

Die chemische Prüfung zeigte, dass in dieser Oscillatorie sich finden: Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselerde, Jod, Chlor, Schwefel, Ammoniak, Natron, Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisen. Um die organische Structur kennen zu lernen, wurde die Pflanze durch Digeriren mit salzsäurehaltigem Wasser von allen fremden Bestandtheilen befreit. Sie

zeigte sich schlüpfrig, auswendig grün, innen ziegelroth; unter der Loupe erschien sie durchscheinend, gallertähnlich, ohne Membran, Fasern und Fädchen, auf der Oberfläche drüsenförmig und nur mittelst eines Mikroskops, das 400 Mal vergrösserte, konnte man kleine verworrene unregelmässige Fädchen entdecken. Mit der Thermalmaterie bietet sie zwar darin Aehnlichkeit dar, dass sie, wie diese, geschmacklos, geruchlos, nicht in Fäulniss übergeht, und bei der trocknen Destillation Ammoniak, Kohlensäure und Stickstoffgas entwickelt; aber die *C. labyrinthiformis* zeichnet sich durch keine braungraue, sondern durch eine bald grüne, bald ziegelrothe Farbe aus, löst sich weder in kaltem noch in heissem Wasser und ertheilt demselben nicht den Geschmack der Fleischbrühe; wird getrocknet nicht hornartig, durch Säuren und Alkalien nicht verändert, und verliert durch Alkohol ihre Farbe und wird gebleicht, während die Thermalmaterie dadurch nicht angegriffen wird. Alle Schriftsteller, besonders Vandelli, suchten die Ursache der Farbe im Eisenoxyde; es erhellt aber aus dem Vorstehenden, dass diese von einer vegetabilischen Substanz herrühre, vielleicht von Chlorophyll, welches durch die Wärme modificirt worden ist.

In dem Wasser des Montiron findet sich oft eine andere Oscillatorie, die Vandelli *Byssus* nennt, und der ich den Namen *O. byssoidea* beilegen möchte. Selten findet sie sich bei einer Temp. von 45 bis 50° R., schaarenweise aber bei 20 bis 30° R., in langen Schichten vereinigt, und stellt dann Vandelli's *Byssus coriaceus thermalis* dar. Diese Oscillatorie hat eine hemisphärische Gestalt, ist schwarzgrün, an den Rändern grau, schlüpfrig, zähe, leimartig. Die feinsten Fädchen sind einfach, auf beiden Seiten befinden sich Kanäle, die einen rothen Saft führen, der, so viel ich weiss, bei keiner Pflanze dieser Familie bis jetzt gefunden wurde. Herr Geheimerath Link sah diese Kanäle durch ein 400 Mal vergrösserndes Mikroskop

ebenfalls und fand sie auch nachher in der *O. Adansonii.* Getrocknet bildet die *O. byssoidea* eine harte Masse, enthält nicht viele erdige und salinische Theile, und ist sehr zur Fäulniss geneigt, wobei sie einen üblen hepatischen Geruch verbreitet.

Diese Pflanzen ertheilen dem Kalktuff oft sehr verschiedene Gestalten; der wurmförmige des Vandelli zeigt die eigenthümlichste Structur, ist voller Zellen, worin sich häufig die Reste kleiner Thierchen befinden, besonders das *Buccinum thermale* der Alten oder des *Cyclostomum thermale* des Ranzani. Dieses *Buccinum* findet, wenn man etwa die Insekten, welche Dr. Costa in der 70° R. haltenden Asche des Vesuvs und die zu Acqui lebenden Thierchen ausnehmen will, so leicht seines Gleichen nicht; denn es lebt, wächst und pflanzt sich fort in den Bächen und Pfützen des Montiron bei 35° R. Seine Nahrung soll es angeblich von Oscillatorien und Tremellen ziehen. Selten wird es länger als 1½ Linien, gehört zu den eingehäusigen Conchylien, hat eine zarte durchsichtige spiralförmige Schale, kriecht gleich einer Schnecke und kömmt stellenweis so zahlreich vor, dass der Grund der Bäche davon schwarz erscheint. In den übrigen Quellen der Euganeen hat man es noch nicht gefunden. In kaltes oder heisses Wasser plötzlich eingetaucht, stirbt es jählings; beim allmähligen Erwämen in Thermalwasser aber kann es über und unter 35° R., bis + 48 und — 8° R., ohne Lebensgefahr beharren; allein es verfällt schon bei + 6° und + 42° R. in Asphyxie. Nach den Beobachtungen des Marchese A. C. Dondi Orlogio kann es in fest verschlossenen Gefässen nur erstarrt leben, weil es sonst in Ermanglung des Luftzutritts stirbt, und unter Entwicklung eines höchst unangenehmen hepatischen Geruchs in Fäulniss übergeht.

Digitized by Google

Von den gasförmigen Körpern des Montiron.

In den Quellen des Montiron vermuthete Vandelli einen *Spiritus aethereo elasticus* und wollte davon einen *Spiritus sulphureus* getrennt wissen. Seine 1761 bekannt gemachten Versuche beweisen zwar gar nichts, wenn er indessen unter *Spiritus aethereus elasticus* den *Aer superabundus* des Venel, mithin die Kohlensäure, verstand, so hat er sich unbewusst, trotz der Verwirrtheit seiner Ideen, am meisten den neuen Forschungen angeschlossen. Salvator Mandruzzato machte 1804 bekannt, dass das Thermalgas ein Gas eigener Art sey, aus 0,1 Kohlensäure, 0,04 Sauerstoff und 0,86 Stickstoff bestehend. Die Existenz von Schwefel und Schwefelwasserstoff läugnet er, in Widerspruch mit seinen Experimenten, auf eine sehr bestimmte Weise.

Die Dämpfe, welche sich wie Rauchwolken aus allen Quellen des Montiron entwickeln, enthalten auch fixe, mechanisch fortgerissene Bestandtheile des Wassers. Man findet in dem Salze, welches man durch Abkühlen der Dämpfe u. s. w. erhalten kann, mehre Basen und Säuren, die sich in dem Wasser wahrscheinlich finden, als kohlensaures Natron, kohlensauren Kalk, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnium, Chloreisen und schwefelsauren Kalk.

Am 29 Octb. bemerkte ich bei einem plötzlich eingetretenen niedrigen Thermometerstande (+ 6° R.) an der innern östlichen Wandung des Destillirhauses, oberhalb einer Quelle von 63° R., eigenthümliche Streifen in Eiszapfengestalt. Sie hatten eine gallertartige Consistenz, waren braungrau, durchscheinend, mehr spröde als zähe, schlüpfrig, ohngefähr 2 Fuss lang und 4 Linien bis 1½ Zoll dick. Auch in mehreren Bächen, deren Wärme schon bedeutend abgenommen hatte, fanden sich diese Streifen, welche der Herr Geheimerath v. Gräfe, da er viele Thermen gesehen, für die animalische

Materie der heissen Quellen oder für Baregin erkannte. Ueber die Beschaffenheit dieser Materie haben die Versuche der Chemiker, die sich damit beschäftigt haben, bekanntlich noch keine hinreichenden Resultate geliefert; sie zeigen vielmehr Abweichungen, so dass ich vermuthe, dass dieser Stoff, durch die Verschiedenheit seines Standortes, gewisse wesentliche Veränderungen erleiden kann.

Im Allgemeinen erscheint das Baregin oder Thiothermin durchscheinend, graubraun, gallertartig, unterliegt keiner fauligen Verderbniss, entzündet sich beim Verbrennen leicht, einen animalisch brenzlichten Geruch dabei verbreitend. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, das siedende mehr. Die Auflösung schmeckt nach schwacher Fleischbrühe und giebt, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Stickstoff aus. Sie reducirt das Gold aus seiner Auflösung nach einigen Stunden.

Der Gase, im engern Sinne des Wortes, wirft der Kessel von Abano eine bedeutende Quantität aus, und zwar nicht gleichmässig, sondern ruckweise, wonach denn immer heftige Ausbrüche erfolgen. Meine Versuche ergaben, dass das Thermalgas enthalte: Stickstoffgas, kohlensaures Gas und Schwefelwasserstoffgas. Das letztere erleidet unter gewissen Umständen zwei sehr interessante Zersetzungen, von denen die erste oberhalb den Quellen geschieht, und in das Gebiet der gewöhnlichen Erscheinungen gehört, die zweite dagegen im Wasser selbst vor sich geht und, so viel ich weiss, noch nirgends beobachtet wurde. Die Gegenwart des Schwefels am Montiron beschrieben schon ältere Schriftsteller und Vandelli gab selbst die Form der Krystalle desselben an; Mandruzzato aber läugnet das Vorhandenseyn dieses Stoffes. Zur Zeit unsers Aufenthalts in Abano wurde aber der Boden des Destillirhauses aufgebrochen. Er lag so über den vielen Quellen, dass sich an den entgegengesetzten Seiten Oeffnungen befanden, durch welche die atmosphärische

Digitized by Google

Luft frei eindringen konnte. Nach Entfernung einiger Bohlen erschien die innere rauhe Fläche voll zahlreicher krystallinischer und pulvriger Schwefelkrusten. Bei genauer Nachforschung fand ich nun auch im Tuff der heissen Sprudel mit einem dünnen Schwefelanflug ausgekleidete Höhlungen. Diese Schwefelbildung rührte natürlich von einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die atmosphärische Luft her. Die Menge des Schwefels im Destillirhause war sehr gross, weshalb die Zersetzung lange gedauert haben dürfte, wenn man nicht etwa hier, wie **Monheim** in den Bädern zu Aachen, ein überschwefeltes Schwefelwasserstoffgas annehmen will. Obschon ich rücksichtlich der Existenz dieses Gases keinen Zweifel hegen möchte, seit ich die Quellen zu Castellamara mit ihren weisslichten zahlreich umherschwimmenden Schwefelflocken sah, so kann ich doch das Vorhandenseyn desselben in den Abanesischen Thermen nicht vermuthen, indem das hiesige Gas, wenn man es durch kaltes Wasser streichen lässt, nie eine Spur Schwefel abscheidet.

Was die andere ungewöhnliche Zersetzung betrifft, so ist diese folgende. Man beobachtet nämlich in den Abaneser Quellen mitunter ein zartes schwimmendes metallisch glänzendes Häutchen, welches ich für **Schwefeleisen** halte, welches der durchstreichende Schwefelwasserstoff in Form jenes Häutchens niederschlägt. Da das Wasser des Montiron vollkommen neutral ist, so kommen dieser Hypothese die Erfahrungen **Wittstock's**, denen zufolge organische Substanzen eine Auflösung des Schwefeleisens selbst in sauren Flüssigkeiten behindern, sehr zu Statten.

Das Wasser des Montiron.

Das frische Thermalwasser fand ich stets klar und durchsichtig. Gasblasen entwickeln sich weder am Rande noch am Boden des Gefässes, worin man daselbe geschöpft

Digitized by Google

hat. Nach langer Aufbewahrung in sorgfältig verschlossenen Flaschen bildet es keinen Bodensatz. Es schmeckt salzig bitter; einen hepatischen Geschmack, welchen viele andere wahrgenommen, konnte ich nie herauskosten. Der Geruch ist eigenthümlich und rührt zuversichtlich mehr von verdorbenen organischen Stoffen, als von Hydrothionsäure her. Das spec. Gewicht fand ich bei 10° R. und 27″.7,2‴ Barometerstand = 1,0057. Gegen die gewöhnlichen Reagenzpapiere verhält es sich neutral.

Was die specifische Wärme des Wassers betrifft, so habe ich durch Versuche gefunden, dass sowohl gewöhnliches als mineralisches kaltes Wasser, bis zu 65° R. erwärmt, mit frisch geschöpftem von derselben natürlichen Wärme stets gleichmässig erkalteten.

Das Wasser enthält für sich keine gasigen Bestandtheile. Denn einem pneumatischen Versuch unterworfen, entwikkelte es eine so unbedeutende Menge Gas, dass es = 0 geschätzt werden konnte und wahrscheinlich nur durch zufällig sich verfangene Luftblasen bedingt war.

Die Ausmittelung der festen Bestandtheile geschah, in qualitativer Hinsicht, an der Quelle selbst, weil hier aber die nöthigen Hülfsmittel abgingen, so wurde die genaue quantitative Analyse erst zu Berlin angestellt. (Wir übergehen die Details der sorgfältig angestellten Analysen und theilen sogleich das Resultat derselben mit, mit Hinzufügung des der früher angestellten Untersuchungen von Vandelli und Mandruzzato. Die Quantitäten der letztern sind in Italienischen von den Preuss. wenig abweichenden Gewichtstheilen ausgedrückt, und enthalten zugleich das Krystallwasser. Die von Dr. A. angegebene Mengen beziehen sich auf wasserleeren Salze. d. Red.).

12 Unzen des Thermal wassers am Montiron enthalten:

	nach Vandelli.	Mandruzzato	Andrejiewsky.
	Gran	Gran	Gran
Chlornatrium	25,714	18,833	23,0725
Chlorcalcium	0	2,625	0,9000
Chlormagnium	0	0	0,7700
Chloralumium	0	1,291	0
Chloreisen	0	0	0,1563
Jod und Bromverbindungen	0	0	Spuren
schwefelsauren Kalk . .	5,714	8,208	4,7941
Kalk	0	1,250	0
Magnesia	0	0	0,7334
Thonerde	0	0	0,5000
Eisenoxydul	0	0	0,1000
Kieselerde	0	0	1,1230
Erden überhaupt . . .	5,000	0	0
Stickstoffhaltige organische Substanz	0	0	0,6100
Eine andere organische Substanz	0	0	0,3270
Verlust	0	0	0,0137
	36,428	32,207	33,1000.

Ueber die Theorie der bleichenden alkalischen Chlorverbindungen;

von

Justus Liebig.

Die Frage über die Zusammensetzung der Verbindungen, die man erhält, wenn man das Chlor mit verdünnten kohlen-

sauren Alkalien, Kalkhydrat oder Kalkmilch zusammenbringt, ist bis jetzt noch nicht befriedigend gelöst. Nach einer Ansicht sind diese Körper einfache Verbindungen von Alkalien mit Chlor, nach der andern hingegen zerlegt das Chlor die alkalischen Oxyde und es entsteht auf der einen Seite ein Chlormetall, und auf der andern eine Oxydationsstuffe des Chlors, die weniger Sauerstoff als die Chlorsäure enthält; der Chlorkalk wäre darnach ein Gemenge von Chlorcalcium mit chlorigsaurem Kalk.

Keine von diesen Ansichten kann durch einen directen Beweis unterstützt werden, daher kommt es, dass die Meinungen der Chemiker darüber getheilt sind.

Die Natur der Körper und ihr Verhalten ist so mannigfaltig, dass man, wenn die Analogie als Beweismittel benutzt wird, auch für die unwahrscheinlichste Meinung Stütze findet, deshalb halte ich es für die Leser der Annalen nicht für unnützlich, wenn sie sich mit mir auf einen Standpunkt begeben, von welchem aus das Terrain des in Frage liegenden Gegenstandes besser übersehen werden kann.

Die Zeit ist noch nicht sehr lange verflossen, wo man die Alkalien und alkalischen Erden unter die Elemente gerechnet hat. Zu dieser Zeit war nichts natürlicher, als dass man z. B. annahm, Schwefel und Kali verbänden sich mit einander ohne weitere Aenderung, um die Schwefelleber zu bilden, daher die Namen Schwefalkali, Schwefelkalk u. s. w.

Man entdeckte später, dass die Auflösung der Schwefelleber in Wasser Schwefelsäure enthält, welche vorher im Kali, das man zur Darstellung genommen hatte, nicht enthalten war, und man schloss daraus, dass sie sich in dem Augenblick der Auflösung der Schwefelleber bilde, auf die Weise, dass Wasser zersetzt werde, dass sich suf der einen Seite Schwefelsäure und auf der andern Schwefelwasserstoff erzeuge, die mit dem Kali in Verbindung blieben.

Digitized by Google

An der Richtigkeit dieser Ansicht fiel es niemanden zu zweifeln ein, sie galt lange als eine klare Darlegung von Thatsachen, von denen sich jedermann überzeugen konnte. Zu derselben Zeit würde man die Verbindungen des Chlors mit Alkalien, wenn man damals das Chlor als einen einfachen Körper, so wie wir es kennen, erkannt hätte, auf keine andere Weise, als wie die Schwefellebern erklärt haben. Allein das Chlor galt zu der Zeit für oxydirte Salzsäure, und die bleichenden Verbindungen desselben mit Alkalien waren oxydirtsalzsaure Salze; es war vollkommen consequent, dass man bei der Entdeckung der chlorsauren Salze, diese als überoxydirtsalzsaure Salze ansah.

Nachdem die Natur der Alkalien ausser allem Zweifel gesetzt war und sie in die Reihe der Oxyden ihren Platz eingenommen hatten, wurde die Zusammensetzung ihrer Verbindungen mit Schwefel der Gegenstand neuer Untersuchungen. Es wurde unwiderleglich dargethan, dass sie sich gegen den Schwefel so wie andere Metalloxyde verhalten, dass sie nämlich ihren Sauerstoff an einen Theil des Schwefels abgeben, während das Metall mit dem übrigen Schwefel zu einem Schwefelmetall sich verband.

Wenn also Schwefel mit Kali zusammengeschmolzen wird, so entsteht ein Gemenge von schwefelsaurem Kali mit Schwefelkalium.

Man hat nun gefunden, dass bei dieser Operation zwar stets eine Oxydationsstuffe des Schwefels, aber nicht in allen Fällen Schwefelsäure entsteht. So z. B. wenn man Aetzkali mit Schwefel schmelzt oder das Gemenge von Schwefel mit kohlensaurem Kali einer hohen Temperatur aussetzt, so bildet sich immer Schwefelsäure; wenn man hingegen kohlensaures Kali mit Schwefel bei einer Temperatur zusammenschmelzt, die den Schmelzpunkt des Schwefels nur wenig übersteigt, oder wenn man Aetzkali mit Schwefel und

Wasser kocht, so entsteht keine Schwefelsäure, sondern die neue Verbindung enthält ein unterschweflichtsaures Salz.

Man sieht hierbei, dass von der Temperatur die Oxydationsstuffe des Schwefels abhängt, welche sich bildet, bei einer niedrigen Temperatur eine niedrige Oxydationsstuffe.

Ein durchaus gleiches Verhalten ist beim Phosphor nachgewiesen worden. Bringt man auf ätzenden Kalk Stücke von Phosphor, so bildet sich Phosphorcalcium und phosphorsaurer Kalk.

Nachdem man übereingekommen war, das Chlor als einen einfachen Körper und die salzsauren Salze als Chlormetalle zu betrachten, war nichts natürlicher, als die Bildung des chlorsauren Kalis von einer Zersetzung dieses Metalloxyds abzuleiten; das Chlor verhält sich zu demselben genau wie der Schwefel und Phosphor.

Chlor und Kali geben Chlorkalium und chlorsaures Kali. Dies ist eine wohlbewiesene Thatsache, allein an Consequenz der Folgerungen haben die alten Chemiker viele neueren übertroffen.

Wir kennen ausser der Chlorsäure noch mehrere Oxydationsstuffen des Chlors, nichtsdestoweniger nimmt man an, dass das Chlor, dessen Verwandtschaft zu den Metallen so mächtig ist, bald die Alkalien zersetzt, bald sich mit ihnen verbindet, ohne dass sie verändert werden. Wir wollen diese Einwirkung sogleich näher betrachten.

Chlor in Aetzkali geleitet, giebt chlorsaures Kali und Chlorkalium, darüber ist man nicht im Zweifel, allein die Ansicht von der Einwirkung des Chlors auf kohlensaure Alkalien weichen sonderbarerweise von einander ab.

Chlor mit concentrirtem kohlensauren Kali treibt die Kohlensäure aus, bildet Chlorkalium und chlorsaures Kali; jeder Leser der Annalen hat es auf diesem Wege dargestellt;

Digitized by Google

mit verdünntem kohlensauren Kali, entsteht aber kein chlorsaures Salz, sondern man erhält eine bleichende Flüssigkeit.

Erhitzt man diese zum Sieden, so verliert sie ihre bleichenden Eigenschaften und sie enthält alsdann ebenfalls chlorsaures Kali.

Vergleicht man dieses Verhalten mit dem des Schwefels unter ganz gleichen Umständen, so ist es unmöglich, über den Vorgang in Ungewissheit zu seyn.

Schwefel mit Aetzkali oder kohlensaurem Kali bei hoher Temperatur geschmolzen, bildet Schwefelkalium und schwefelsaures Kali; bei gelinder Hitze entsteht hingegen keine Schwefelsäure, sondern eine niedrigere Oxydationsstuffe des Schwefels. Es entsteht, wenn man will, schweflige Säure, die sich mit Kali verbindet. Schwefligsaures Kali mit überschüssigem Schwefel gekocht, löst ihn aber auf und bildet unterschwefligsaures Kali.

Mit Chlor kann es nicht anders seyn. Mit Aetzkali, mit concentrirtem kohlensauren Kali in der Kälte, oder mit verdünntem in der Hitze bildet sich chlorsaures Kali und Chlorkalium. Mit verdünntem kohlensaurem Kali in der Kälte entsteht eine bleichende Verbindung, es bildet sich Chlorkalium und eine niedrigere Oxydationsstuffe des Chlors, eine chlorige Säure. Mit Kalk ist der Vorgang der nämliche, Chlor in kochende Kalkmilch geleitet, bildet Chlorcalcium und chlorsauren Kalk, in der Kälte eine bleichende Verbindung, die chlorigsauren Kalk und Chlorcalcium enthält. Man muss bedenken, dass wir bei unsern Ansichten der Gewohnheit mehr nachgeben als wir sollten. Hätte man zur Zeit, wo die Alkalien als Elemente bekannt waren, das Chlor als einen einfachen Körper wie den Schwefel und nicht als oxydirte Salzsäure betrachtet, so wäre der Ausdruck Chlorkali, Chlorkalk ganz consequent gewesen.

Digitized by Google

Niemand würde Anstand genommen haben, nachdem die Theorie der Schwefelleberbildung aufgeklärt war, die Verbindung des Chlors mit Alkalien analog zu betrachten; zufällig kam aber die neue Ansicht über die Natur des Chlors später als die Kenntniss von der Natur der Alkalien, daher kommt es, dass uns die veraltete Ansicht geblieben ist. Auch war zu der Zeit die Entwicklung dieses Gegenstandes eine sehr geringfügige Sache, damals, wo die Heroen unserer Wissenschaft, deren Riesenarbeiten das Fundament derselben bilden, viel wichtigere Interessen zu erörtern hatten.

Jetzt, wo der rege lebendige Geist, der damals alles durchdrang und überall herrschte, abstirbt, wo nicht mehr jedes Heft der *Annales de Chimie* neue und grossartige Entdeckungen durch alle Länder der Erde trägt, wo viele unserer Chemiker die Wissenschaft so wenig kennen, dass sie über Gegenstände, der Untersuchung würdig, verlegen sind, wo die Veteranen die Jüngern an Productionskraft übertreffen, jetzt fängt man an zu systematisiren.

Man baut galvanische Säulen aus Dinte und Lumpen, man macht Versuche mit Fingerhüthen, mit Schneidernadeln und schiesst Erbsen aus Kanonen; wir bewundern alles wie billig, man vergleiche aber damit die Arbeiten früherer Jahre. Wird man es glaublich finden und doch ist es wahr, dass man in Frankreich eine Professur der Physik nicht besetzen könnte, weil kein Physiker da ist, dass derselbe Fall eintritt, wenn eine Lehrerstelle der Chemie vakant wird.

Doch ist Systematisiren immer besser als Nichtsthun. Wir kommen somit auf die Einwürfe zurück, die man der entwickelten Theorie über die Verbindungen des Chlors mit Alkalien gemacht hat.

Man sagte: Chlor und Kalk giebt Chlorkalk, denn setzt man einer Auflösung davon eine Säure zu, selbst eine ganz

Digitized by Google

schwache, wie Kohlensäure, so entsteht kohlensaurer Kalk, und es entbindet sich alles Chlor als Gas.

Vielleicht sehen viele meiner Leser die Arglist nicht, die hinter diesem Einwurf sich verbirgt.

Nach unserer Ansicht nämlich enthält die Auflösung Chlorcalcium (salzsauren Kalk) und chlorigsauren Kalk; Chlorcalcium wird aber durch Kohlensäure nicht zersetzt, wenn also auch der chlorigsaure Kalk zerlegt würde, so dürfte kein Chlor, sondern chlorige Säure frei werden und es müsste in der Flüssigkeit Chlorcalcium aufgelöst bleiben.

Dieser Einwurf bedeutet nichts, wir wollen ihn sogleich näher betrachten.

Wenn man bei hoher Temperatur bereitete Schwefelleber, die ein Gemenge von Schwefelkalium mit schwefelsaurem Kali darstellt, im Wasser auflöst und eine Säure, z. B. Salzsäure, zusetzt, so wird das Schwefelkalium zersetzt, es entsteht Chlorkalium (salzsaures Kali), es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und alles schwefelsaure Kali bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst zurück. Nichts ist gewisser.

Nimmt man aber zu diesem Versuch Schwefelleber, die durch Kochen von Kali mit Schwefel bereitet ist und welche, wie wir wissen, keine Schwefelsäure, sondern unterschwefligsaures Kali enthält, so ist die Zersetzung von anderer Art.

Das Schwefelkalium wird nach wie vor zerlegt, es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und es fällt Schwefel nieder, allein das unterschwefligsaure Salz wird ebenfalls zersetzt.

Die sich abscheidende unterschweflige Säure zerfällt aber sogleich in Schwefel und in schweflige Säure, es wird also Schwefel, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff frei. Diese beiden letzteren zersetzen sich aber in der Flüssigkeit sogleich in Schwefel und Wasser. Es geht also folgendes vor:

Digitized by Google

Das Schwefelkalium liefert durch Zersetzung	Die unterschweflige Säure zersetzt sich in
Schwefel	Schwefel
{ Schwefel	Schwefel } schweflige
{ Wasserstoff	Sauerstoff } Säure.

Wasser.

Diese Zersetzung kennen unsere praktischen Pharmaceuten sehr gut; sie wissen, dass man aus dieser Schwefelleber beinahe $\frac{1}{3}$ mehr Schwefelmilch erhält, als aus der geschmolzenen. Doch diess nur beiläufig. Man muss nicht vergessen, dass das Ganze nur als Beispiel dienen soll. Durch Zersetzung dieser Verbindung mit einer Säure bleibt mithin in der Flüssigkeit keine Spur einer Schwefelverbindung zurück. Schliesst man aber nach den erhaltenen Produkten, und nach nichts anderm, so ist es eine Verbindung von Schwefel mit Kali. Niemand kann uns aber jetzt über den wahren Vorgang täuschen.

Mit den bleichenden Chlorverbindungen verhält es sich genau so, nur mit dem Unterschiede, dass hierbei eine Verbindung, nämlich chlorige Säure, im Spiele ist, die leichter zersetzt wird als Wasser. Ich will mich deutlicher machen.

Jedermann weiss, dass wenn Eisen oder Zink mit verdünnter Schwefelsäure übergossen werden, diese Metalle sich auflösen, während sich Wasserstoffgas entwickelt. Die Erklärung davon kennen wir alle. Das Zink oder Eisen hat sich mit Sauerstoff aus dem Wasser verbunden und der Wasserstoff, der sich weder mit dem entstandenen schwefelsauren Salz vereinigt noch in Wasser auflöslich ist, entwickelt sich als Gas.

War das Eisen oder Zink mit Schwefel verbunden, so ist der Vorgang der nämliche. Die Metalle oxydiren sich auf Kosten des Wassers, es wird auf der einen Seite Schwefel, auf der andern Wasserstoff frei, beide haben Verwandt-

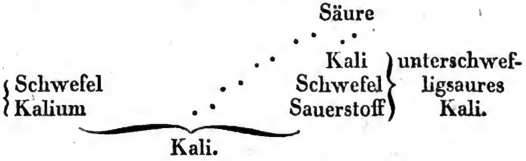
Digitized by Google

schaft zu einander, verbinden sich mithin und es entwickelt sich in diesem Fall Schwefelwasserstoffgas.

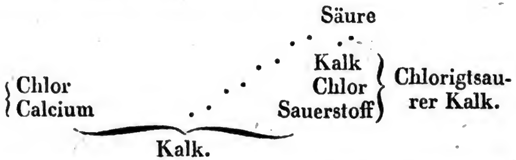
Uebergiesst man aber Zink oder Eisen, anstatt mit verdünnter Schwefelsäure, mit verdünnter Salpetersäure, so wird kein Wasserstoff frei, weil kein Wasser zersetzt wird; diess geschieht, wie wir wissen, deshalb nicht, weil die Salpetersäure ihren Sauerstoff leichter abgiebt, als das Wasser, weil sie leichter zersetzt wird.

Im Allgemeinen geht keine Wasserzersetzung vor, wo eine Sauerstoffverbindung sich befindet, die ihren Sauerstoff leichter fahren lässt als das Wasser.

Wenn in der erwähnten Schwefelverbindung die unterschweflige Säure ihren Sauerstoff leichter abgäbe als das Wasser, so würde kein Schwefelwasserstoff gebildet werden, sondern das Kalium des Schwefelkaliums würde sich auf Kosten der Säure oxydiren, wie in dem folgenden Schema:



Es wird wie vorher aller Schwefel als solcher abgeschieden. Mit der Zersetzung der bleichenden Chlorverbindung ist der Vorgang durchaus derselbe, einer Erklärung bedarf es nun nicht mehr, ich setze deshalb blos das Schema her:



Man hat andere Einwürfe gemacht, die noch weniger bedeuten als der vorhergehende.

Die Anhänger der alten Ansicht stellen die Erzeugung

Digitized by Google

von Chlormetallen in Abrede, aber diess bloss zum Spass; sie wissen so gut wie wir, dass salpetersaures Silber oder Blei sogleich Niederschläge von Chlorsilber oder Chlorblei darin hervorbringen. Die meisten haben so gut wie ich gesehen, dass in concentrirten Auflösungen von Bleichkalk sich beim Abkühlen lange Krystalle absetzen, die nichts anders sind als die bekannte Verbindung von Chlorcalcium mit überschüssigem Kalk.

Abweichende Erscheinungen zwischen den Verbindungen des Chlors und Schwefels mit den Alkalien sind leicht vorauszusehen, eben weil Chlor kein Schwefel ist, man wird sie sich leicht erklären können.

Man muss immer bedenken, dass die Ansicht, welche hier entwickelt ist, auf wissenschaftlichen Principien beruht, auf Principien, die durch das Verhalten anderer Körper wohl begründet sind, dass hingegen die andere Ansicht nichts für sich hat als den Schlendrian.

Jedermann weiss, dass ein berühmter Physiker von sich gedruckt hat, dass wenn er sich in einem dunkeln Zimmer aufs Auge schlägt, so viel Feuer herausfährt, dass er deutliche Schrift dabei lesen kann; dies ist, wie man sieht, individuel. So giebt es denn auch viele Meinungen, die individuel sind; für diese ist das Vorhergehende nicht geschrieben.

Mit den verschiedenen Ansichten in der Chemie ist es überhaupt eine sonderbare Sache, zuletzt kommt alles auf folgendes Beispiel heraus; derselbe ausgezeichnete Physiker sagt: „So wie der Vollmond an den Himmel kommt, hören alle Gewitter auf und die Wolken zerstreuen sich.“ Wir sagen: „So wie das Gewitter aufhört und die Wolken sich zerstreut haben, sieht man den Vollmond am Himmel,“ beides ist im Grunde einerlei.

Digitized by Google

Ueber Cooper's Röhrenrecipient;

vom

Mechanikus Niemann in Alfeld.

Wohl wenige Glasgeräthschaften gewähren in der Mikrochemie eine so ausgebreitete Anwendung, wie der von dem Engländer Cooper angegebene Röhrenrecipient, so dass ich glaube, denjenigen, welche sich mit selbiger beschäftigen, keinen unangenehmen Dienst zu erweisen, hier von dessen Nutzen und Gebrauch einige Andeutungen zu geben.

Derselbe besteht in seiner einfachsten Form aus einem mehr oder weniger weiten oben geschlossenen Cylinder, dessen unteres offenes Ende aufwärts stehend gebogen, so dass die Seitenansicht der eines Hakens gleicht. Füllt man das ganze Instrument mit einer Flüssigkeit, und kehrt es um, so wird aus leicht einzusehendem Grunde kein specifisch leichterer Körper durch eigne Kraft eindringen können.

In der Praxis eignet es sich vorzüglich für folgende Zwecke:

1) *Als Recipient.*

Man füllt das ganze Instrument in horizontaler Lage mit der Sperrflüssigkeit, Quecksilber, Wasser u. s. w., legt den Finger auf die Oeffnung und bringt das geschlossene Ende oben in eine vertikale Richtung. Die Befestigung kann entweder durch oben umgeschnürten Bindfaden oder dadurch geschehen, dass man es mit dem Untertheile auf den Boden eines Gefässes, z. B. einer Obertasse, setzt und den Obertheil anlehnt. Nun kann man aus einem Retörtchen oder sonstigem Apparate das Gas oder die Dämpfe einströmen lassen, wobei man aber Acht haben muss, dass die Oeffnung des Einströmerohrs bis beinahe an die hintere Wand reicht, um ein mögli-

ches Zurücktreten durch Adhäsion an der äusseren Fläche des Einbringerohrs zu verhüten.

Vermuthet man eine Zusammenziehung oder gar Condensation des Gases durch Temperaturverringerung, dann ist es nöthig, das offene Ende durch eine entsprechende Flüssigkeit zu sperren, welche bei entstehender Leere eintritt. Das gesammelte Gas lässt sich dann leicht auf mehre Eigenschaften, Geruch, Entzündlichkeit, Verwandtschaft zu verschiedenen Substanzen prüfen, indem man es in kleinen Portionen in das offene umgebogene Ende steigen lässt; ist der Versuch vorüber, so füllt man dieses Ende ganz voll Flüssigkeit, bringt es durch Neigen in den Recipienten und dann an seine Stelle eine frische Portion Gas.

Grosse Bequemlichkeit gewährt dies Instrument hinsichtlich der Correction des Gasvolums wegen Druck und Temperatur. Es leuchtet ein, dass es nur selten oder doch schwierig erlangt wird, das Niveau in beiden Schenkeln von gleicher Höhe zu erhalten, gewöhnlich ist das Gas im verdünnten Zustande darin enthalten. Ist die Sperrflüssigkeit Quecksilber oder Wasser, so lässt die Correction wegen dem Druck sich leicht, da beides von constantem Gewicht ist, nach dem bekannten Gesetz, dass das Volum der Gase zu dem auf sie ausgeübten Drucke im umgekehrten Verhältnisse stehe, vornehmen, und ist die inwendig stehende Säule unbeträchtlich, durch Eintauchen, bis die Flüssigkeit sich aus- und inwendig gleiche, dasselbe bewirken. Indess trifft es sich, dass man, statt Quecksilber und Wasser, saure und alkalische oder Salzlösungen anwenden muss, und ist man dann genöthigt Rechnung zu gebrauchen, so hat man noch die Unannehmlichkeit, das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmen zu müssen.

Um dieses zu umgehen, befestigt man eine unten zu einem stumpfen Winkel gebogene oder trichterförmig erweiterte Glasröhre, mit dem Recipienten parlalel, mittelst eines gut

Digitized by Google

schliessenden Korkes, in dessen Oeffnung, und füllt vorsichtig, damit keine atmosphärische Luft mit eindringe, so lange von derselben Flüssigkeit, die auch im Recipienten enthalten ist, ein, bis die Oberflächen sich gleichen. Durch Untertauchen der ganzen Vorrichtung in Wasser von bestimmter Temperatur kann man auch die zu dieser Correction nöthige Rechnung vermeiden, obschon letztere sehr zu rathen ist. Um diesen Recipienten auf angegebene Art zu gebrauchen, muss er graduirt seyn.

2) *Um gasförmige Stoffe von einander zu trennen.*

Man wolle z. B. Kohlensäure, Schwefelwasserstoff oder Ammoniakgas von andern Gasen, die sich gegen die absorbirenden Körper indifferent verhalten, trennen, so fülle man entweder die ganze Röhre mit Auflösungen dieser Substanzen, wie z. B. für Kohlensäure mit Barytwasser, oder mit mit Ammoniak übersetztem Calciumchlorid, für Schwefelwasserstoff mit Kupfersulphat, für Ammoniak mit verdünnten Säuren u. s. w., oder lasse auch nur etwas genannter Substanzen über den Quecksilber schwimmen und dann die gemischten Gase langsam durchströmen; die Messung wird dann das fehlende Volum bezeichnen, und durch den entstandenen Niederschlag lässt sich der Gegenversuch, hinsichtlich der Richtigkeit, leicht bewerkstelligen. Hat der Recipient oben eine durch einen Kork verschliessbare Oeffnung, so kann das rückständige Gas zu fernern Versuchen durch ein gebogenes Rohr weiter transportirt werden.

3) *Als Eudiometer.*

a) Als Eudiometer, indem die Zerlegung durch den electrischen Funken bewirkt wird, müssen oben, etwa ½ Zoll vom geschlossenen Ende entfernt, zwei Platindräthe eingeschmolzen seyn. So hat es den Vorzug, die Gase leichter wie das aus

Digitized by Google

einer geraden Röhre bestehende es erlaubt, hineintransportiren zu lassen. Ich habe es noch mit folgendem Apparate versehen und glaube hierdurch einige Vortheile erlangt zu haben.

Eine ¾ bis 1 Zoll weite, und den Recipienten an Länge gleichkommende Röhre wird an dem einen Ende etwas verjüngt und so gebogen, dass sie in die Recipientenöffnung gesteckt mit selbigem parallel läuft; das andere Ende ist zur Aufnahme eines Korkes etwas eingezogen. Beim Gebrauche füllt man den Recipienten mit Merkur, lässt das zu verpuffende Gas eintreten, befestiget die Nebenröhre durch einen Kork luftdicht in die Mündung des umgebogenen Theils des Recipienten, füllt in die Nebenröhre noch etwas Quecksilber und korkt sie oben fest zu. Lässt man nun den electrischen Funken überspringen, so wird die Gewalt der Explosion durch die elastische Luft der Nebenröhre sehr gemässigt.

b) Als Eudiometer mit Platinschwamm. Ist die Platinthonkugel, wie gewöhnlich, an einem Platindrath befestiget, so ist es des Winkels wegen nicht gut möglich, sie in das Gasgemenge zu bringen; sie blos durch das Quecksilber auftauchen zu lassen, ist nicht zu rathen. Leicht erreicht man diesen Zweck, wenn der Obertheil des Recipienten offen und mit einem recht gesunden elastischen Korke versehen ist; letzteren durchbohrt man mit einem den Recipienten an Länge gleichkommenden starken und blanken Stahldrath, mit wenigem Oel eingerieben, an dessen Untertheile die Platinthonkugel befestigt ist. Beim Gebrauche schiebt man sie auf den Boden des Recipienten, lässt das zu untersuchende Gas einströmen, und bringt die Kugel durch Zurückziehen in dasselbe, wobei natürlich die untere Oeffnung durch genugsames Quecksilber gesperrt seyn muss. Augenscheinlich liegt es in des Experimentirenden Willen, die Kugel in jede Höhe und Schicht des Gases zu bringen und dadurch die Operation zu beschleunigen.

Digitized by Google

4) *Als Kerr'sche Röhre.*

Eine der nützlichsten Röhrenapparate in der Mikrochemie ist die von Kerr angegebene Röhre; sie leistet vorzüglich bei Gasversuchen das auf eine höchst einfache und ziemlich genaue Weise, was man sonst nur durch concentrirte Apparate und viele Mühe erlangt. Um so angenehmer ist es, dass sich dieser Recipient ganz vorzüglich auch zu diesem Zwecke eignet. Ich werde hier einige Fälle zum Beweise anführen.

Man wolle z. B. die Quantität des schweflichtsauren Gases wissen, die ein gewisses Quantum irgend einer Schwefelsäure im Contact mit Quecksilber bildet.? Hierzu füllt man den ganzen Recipienten mit Quecksilber, lässt die abgewogene Schwefelsäure durch einen Stechheber einströmen und erhitzt nun das Quecksilber mittelst einer untergesetzten Spirituslampe, so lange sich noch Sulphat bildet.

Man wolle umgekehrt wissen, wie viel Gas irgend ein fester Körper durch Auflösung oder Zerlegung bilde, z. B. von einem gewissen Quantum Eisen die Wasserstoffgasmenge erfahren, die es, wenn es in der oder jener, mehr oder weniger verdünnten, Säure aufgelöst werde, veranlasse? Zu diesem Endzweck wird der ganze Recipient mit dem zerlegt werdenden oder zerlegenden Liquidum gefüllt, aufgerichtet und der feste Körper durch den offenen kurzen Schenkel schnell eingeführt, der schon gewöhnlich von selbst hinabgeleitet, und zwar nach einer Stelle, von wo jedes entbundene Gasbläschen gezwungen sich nur im Obertheile des Recipienten ansammeln muss.

Manchem dürfte das Einbringen gewisser Substanzen schwierig scheinen, wenn man z. B. ein Carbonat zerlegen wollte, indem in dem Augenblicke, wo solches durch den kurzen offenen Schenkel eingetaucht werden soll, durch die darin enthaltene Säure wenigstens doch so viel zerlegt wird, um ein sehr fehlerhaftes Resultat herbeizuführen; ich habe

hier oft mit Erfolg den Weg eingeschlagen, dass ich das Carbonat in Wasser löste, in eine mit einer sehr feinen Spitze versehene Glasröhre füllte, die Spitze nach sorgfältigem Reinigen in die Säuren tauchte, und durch Blasen mit dem Munde mehr oder weniger heraustrieb. War es ein in Wasser oder in sonst sich indifferent verhaltenden Flüssigkeiten unlöslicher Körper, so füllte ich vor jedem Eintragen durch Neigen des Instruments so viel Quecksilber ein, dass es im Recipienten etwas höher wie in der Mündung stand, reinigte letztere von jeder Spur Säure mittelst einiger Streifen ungeleimten Papier, und liess nun ein möglichst grosses Stück des zu zerlegenden Körpers durch das Quecksilber auftauchen.

Ist man genöthigt Wärme anzuwenden, so geschieht dies entweder dadurch, dass man eine Lampe unter den Boden, oder durch geschicktes Neigen unter die Seitenwand führt.

5) *Als Reagens- und Präcipitirglas.*

Wäre man gesonnen, diesen Recipienten in der That zu jedem Versuche der Art anzuwenden, so würde man dessen, wegen einiger Unbequemlichkeiten, bald müde werden; zu einigen modificirten Operationen gewährt er aber ausserordentliche Bequemlichkeit. Es tritt wohl der Fall ein, oder es ist sogar nöthig, eine Substanz unter Ausschluss des Lichts, oder der Luft, oder beider zugleich, zu behandeln oder zu präcipitiren. Soll blos die Luft ausgeschlossen seyn, so füllt man den Recipienten ganz mit Quecksilber, richtet ihn auf, und lässt dann die eine, und nachher die andere Substanz mittelst eines gebogenen Rohres hinein. Zum Ausschlusse des Lichts wird der Recipient noch mit Papier u. d. gl. umhüllt.

6) *Bei Zersetzungen durch Galvanismus.*

Um mittelst Galvanismus Zersetzungen zu bewirken, korkt man einen oben offenen Recipienten zu, und durch-

bohrt den Kork mit einem, fast auf den Boden reichenden Platindrath. In die Mündung legt man ebenfalls einen Platindrath, doch so, dass das an diesem Drathe entbundene Gas in die freie Luft entweicht, während das an dem andern Drathe entbundene sich im Recipienten sammelt. Ist dann der Recipient mit dem zu zerlegenden Liquidum gefüllt, so werden die Poldräthe an die Platindräthe geheftet.

Ausser den hier angeführten Benutzungsarten lässt sich dies nützliche Instrument noch zu manchen andern Zwecken gebrauchen, so dass man eine ganze Reihe chemischer Operationen, Destilliren, Sublimiren, Präcipitiren u. s. w. mit einem und demselben Instrumente vornehmen kann. Es ist zwar angemessen, zu den verschiedenen Zwecken besonders eingerichtete Recipienten, z. B. mit und ohne Tubus, Platindrath, Graduirung zu haben, indess kann auch ein einziger so vorgerichtet werden, dass er für sämmtliche Zwecke bis zu einem gewissen Grade passt.

Ueber die giftige Substanz des Bilsenkrautes;

von

Rudolph Brandes.

Ich habe früher eine Analyse des Bilsensamens bekannt gemacht *), bei welcher ich die narkotisch wirkende Verbindung, die in dieser Pflanze enthalten ist, zwar dargestellt habe, wobei es mir aber nicht gelang, denjenigen Bestandtheil in dieser Verbindung zu isoliren, von welchem die obenbezeichneten Wirkungen abhängen. Durch Behandeln des Bilsensamens mit Alkohol nämlich und nach Abscheidung des mit ausgezogenem Oels, Auflösen des nach der Entfernung des Alkohols verbliebenen Extracts in Wasser und Verdampfen der Auf-

*) Trommsdorff's Neues Journal V. 1 Heft. S. 23.

lösung erhält man einen Rückstand, welcher ohngefähr zwei bis drei Procent des Samens beträgt. Dieser Rückstand ist weiss, durchsichtig, riecht süsslicht betäubend, schmeckt ausserordentlich bitter und ist hygroskopisch. Es wirkt sehr erweiternd auf die Pupille.

Die Versuche, welche ich im Jahr 1823 und 1824 anstellte, schliessen die flüchtige Beschaffenheit der narkotischen Stoffe mehrerer Pflanzen in sich, obwohl ich diese noch nicht in ihrer ganzen Reinheit erkannte und die dargestellten Substanzen im theilweise zersetzten Zustande mit Harz und sonstigen Produkten der Zersetzung verbunden waren. Ich habe angeführt, dass diese Stoffe, besonders beim Coniin, einen so unerträglichen Geruch besitzen, dass es Personen von einiger Reizbarkeit fast unmöglich ist, in einem Zimmer zu verweilen, wo eine ätherische Auflösung, die nur einige Gran Coniin enthält, verdunstet wird, dass dieser Geruch aber durch Neutralisation der Substanz mit Säuren fast gänzlich wieder verschwinde, und dass wirksame Stoff in Wasser, Alkohol und Aether löslich sey *).

Für die Richtigkeit der oben aufgestellten Behauptung, dass das nach der angegebenen Beschreibung bereitete Extract aus dem Samen des Bilsenkrautes die wirksame Substanz desselben einschliesse, sprechen auch die von Buchner angeführten Versuche, und die schönen Resultate, welche Professor Reisinger in Landshut durch Anwendung dieses Extractes zur Erweiterung der Pupille bei Staaroperationen erhalten hat **).

Meine damals mehre Jahre sehr zerrüttet gewesene Gesundheit verbot mir, die Versuche über die narkotischen Gewächse fortzusetzen. Im Jahr 1829 aber war ich mit meh-

*) Archiv XI. 124

**) Archiv XII. 48. Buchner's Repert. XXI. 56. XXII. 124.

ren Versuchen dieserhalb wieder beschäftigt und habe dabei auch den narkotischen Bestandtheil des Bilsenkrautes dargestellt *). In der gegenwärtigen Abhandlung werde ich diese und eine Reihe neuer Versuche mittheilen, nach derselben Methode, die ich bei meiner Abhandlung über das Atropin befolgt habe. Den giftigen Bestandtheil der in Rede stehenden Pflanze werde ich mit dem Namen Hyoscyamin bezeichnen.

Erster Theil.

Darstellung des Hyoscyamins und seine Wirkung auf den thierischen Organismus.

Es wurden 6 Pfund Bilsenkraut in einer Destillirblase mit der nöthigen Menge Wasser übergossen. Ein Theil Wasser wurde überdestillirt; das Destillat war wenig weisslicht getrübt. Einem Sperlinge wurden 15 — 20 Tropfen dieser Flüssigkeit eingegeben; es zeigte sich nach der gewaltsamen Einflössung zwar erst ein erschwertes Athemholen; nach ohngefähr 15 Minuten aber war der Vogel wieder so munter wie zuvor. Das Destillat hat mehre Monate im Keller gestanden, ohne dass sich weiter etwas daraus abgesondert hätte.

Die in der Blase befindliche Flüssigkeit wurde von dem Kraute getrennt, und letztes nochmals auf dieselbe Weise ausgekocht. Die vereinigten durch Verdampfen etwas concentrirten Auszüge wurden mit 1 Pfunde Kalkhydrat der Destillation unterworfen, so lange bis die übergehende Flüssigkeit nicht merklich mehr alkalisch reagirte und der so unangenehme Geruch des Hyoscyamins nicht mehr zu bemerken war. Die Vorlage enthielt etwas verdünnte Schwefelsäure. Das nach Unterbrechung der Destillation abgenommene, mit Schwefelsäure vollends gesättigte Destillat färbte sich in einer

---

*) Buchner's Repert. XXXVII. 118.

gut verschlossenen, bis auf einem kleinen Raum nicht gefüllten, Flasche hellbräunlich.

Die neutrale Flüssigkeit wurde aus einer Retorte destillirt, um den grössten Theil des Wassers zu entfernen und zuletzt dieses im Wasserdampfbade verdampft. Während der Destillation färbte sich die Flüssigkeit nach und nach braun und es hinterblieb endlich eine braune Salzmasse, welche $1\frac{1}{2}$ Unzen wog. Diese wurde so oft mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgezogen, bis dadurch nichts mehr aufgenommen wurde. Der ätherweingeistige Auszug wurde destillirt, gegen Ende der Destillation unter Zusatz von etwas Wasser, und so eine krystallinische braune Masse erhalten, die, mit einer hinlänglichen Menge Aetzkaliauflösung versetzt, so lange einer Destillation unterworfen wurde, als noch Geruch nach Hyoscyamin zu bemerken war.

Das Destillat war ungefärbt, schwach opalisirend, roch ungemein unangenehm und reagirte alkalisch. Durch Schütteln mit Aether bildete es eine weisse, opake, sehr dickliche linimentartige Masse, aus der sich auch nach sehr langem Stehen eine nur höchst unbedeutende Menge Aether wieder absonderte. Durch öfter wiederholte Behandlungen mit Aether, und mit grösseren Mengen desselben, verlor sich endlich diese dickliche Beschaffenheit, und bei den letzten Wiederholungen sonderte sich der Aether schnell von der Flüssigkeit wieder ab, und nahm auch aus derselben keine riechenden Theile mehr auf.

Die abgeschiedene Aetherauflösung wurde durch Schütteln mit Chlorcalcium von noch dabei befindlichem Wasser geschieden und die abgegossene Flüssigkeit bei gelinder Wärme destillirt. Gegen Ende der Destillation färbte sich der Inhalt der Retorte gelblich, dann bräunlich, trübte sich und es lagerten sich ölartige Tropfen darin ab. Nach Ueberdestilli-

Digitized by Google

ren des sämmtlichen Inhalts blieb ein bräunlicher, dicklich öl-artiger Körper zurück.

Dieser wurde in ein kleines Retörtchen gegeben, dessen Recipient in einer kaltmachenden Mischung stand und aus dem Sandbade destillirt. Das Hyoscyamin kömmt, wie das Atropin, erst bei einer sehr hohen Temperatur zum Sieden und destillirt dann leicht über. In dem Retörtchen blieb eine noch braune klebrige harzige Masse zurück.

Die Ausbeute, welche man auf diese Weise aus trocknem Bilsenkraut erhält, ist sehr unbedeutend. Aus 5 Pfunden haben wir mitunter kaum 20 Gran erhalten. Zur Darstellung einer grössern Menge wurde deshalb Bilsensamen gewählt und wie folgt damit verfahren.

16 Pfund gestossener Bilsensamen und 2 Pfund Kalkhydrat wurden mit Wasser einer Destillation unterworfen; das Destillat mit Schwefelsäure neutralisirt und das Wasser durch Verdunsten entfernt. Es blieben 5½ Unze schwefelsaures Salz zurück, welches nicht so braun gefärbt war wie das bei Behandeln des Krautes erhaltene entsprechende Salz. Durch Ausziehen des schwefelsauren Salzes mit Aether-Weingeist blieb das unaufgelöste schwefelsaure Ammoniak, fast weiss und nur wenig bräunlich grau gefärbt, zurück.

Nachdem der Aether-Weingeist von der Auflösung durch Destillation abgeschieden worden war, wurde die rückständige Masse mit Aetzkaliflüssigkeit zersetzt und nun ferner destillirt. Das farblose, nur wenig opalisirende, unangenehm betäubend nach Bilsen zugleich schwach ammoniakalisch riechende Destillat, reagirte stark alkalisch; bildete durch Schütteln mit Aether, zur Abscheidung des Hyoscyamins vom Wasser, eine dicke linimentartige Flüssigkeit; nach zwölf Stunden hatte sich diese wenig verändert, unten hatte sich eine wässrigte Schicht abgesetzt, oben auf schwamm

Digitized by Google

etwas wasserklarer Aether; der grösste Theil besass aber noch die linimentartige Beschaffenheit, die erst durch Zusatz von vielem Aether in eine klare Auflösung sich umänderte. Die Behandlung mit Aether wurde mehrmals wiederholt, der Aether dann abdestillirt und nach dessen Entfernung eine klare, dickliche Flüssigkeit erhalten, die gegen 2 Unzen betrug und eine wässrige Auflösung von Hyoscyamin war, die durch Zusatz von etwas Wasser sich weisslicht trübte.

Die wässrigte Hyoscyaminflüssigkeit wurde in ein Retörtchen gegeben und so lange destillirt, bis auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Menge ölartiger Tropfen sich ansammelte, die Vorlage dann gewechselt und die Destillation bis zur Trockne des Rückstandes fortgesetzt.

Anfangs ging eine klare Flüssigkeit über, dann folgte eine specifisch schwerere, milchigt trübe, die sich durch Schütteln mit der ersten leicht mischen liess; die Mischung hellte sich aber nicht auf; nach einiger Ruhe schieden sich auf der Oberfläche ölartige Tropfen ab, die sich nach mehren Tagen zwar vermehrten, aber die Flüssigkeit wurde nicht klar.

Von dem wässrigten Hyoscyamin wurden einem Sperlinge drei Tropfen eingegeben, die er aber nicht alle herunterbekam. Nach einer Minute stellte sich etwas erschwertes Athemholen ein, dieses nahm bald sehr zu; er schnappte mit geöffnetem Schnabel nach Luft; die Federn sträubten sich in die Höhe. Schon nach zehn Minuten nahmen diese Vergiftungssymptome etwas ab. Nach einer halben Stunde hatte der Vogel noch ein krankes Ansehn, erholte sich aber nach und nach völlig.

Einem andern Sperlinge wurden ohngefähr 6 Tropfen dieses wässrigten Hyoscyamins beigebracht. Es stellte sich sogleich erschwerte Respiration ein, die Federn sträubten sich, die

Digitized by Google

Flügel bewegten sich convulsivisch und Kopf und Beine wurden krampfhaft zurückgezogen. Der Tod erfolgte schon nach einer Minute unter den heftigsten Zuckungen.

Herr Medicinalchirurgus Schuster hatte die Güte, diesen vergifteten Vogel zu seciren. Das Resultat der Section ist folgendes: In der *Diplöe carnii* fand sich ein kleines Blutextravasat.

Das Gehirn war sehr blutroth, an der *Basis cranii* ein kleines Extravasat von sehr dunkel gefärbtem Blute.

Die sämmtlichen grössern Venen, namentlich die Drosseladern, die auf- und absteigende Hohlader waren von sehr kohlenstoffhaltigem Blute überfüllt.

In der Vorkammer des Herzens fand sich dergleichen Blut in dickflüssigem Zustande.

In den grössern Pulsadern zeigte sich wenig Blut.

Die Lungen waren sehr blutreich.

Die sämmtlichen Venen des *Tractus intestinorum* waren mit Blute injicirt.

Die Erscheinungen, welche das Hyoscyamin bei seiner Einwirkung auf den Thierkörper hervorbringt, stimmen also wesentlich mit denen des Atropins überein. Das wasserfreie Hyoscyamin wirkt eben so rasch tödtend wie das Atropin im wasserleeren Zustande. Die Section bot ebenfalls analoge Resultate dar wie sie beim Atropin angeführt worden sind, wie der vorstehende Sectionsbefund ergiebt.

Aus dem Bilsensamen erhält man mehr Hyoscyamin als aus dem Kraute. Wenn man bei der Darstellung desselben die ätherische Auflösung mit Chlorcalcium behandelt, um es in wasserfreiem Zustande zu erhalten, so bleibt es nach Entfernen des Aethers auch minder bräunlich gefärbt zurück als bei dem aus dem Kraute erhaltenen.

Will man das Hyoscyamin unzersetzt in kleinen Mengen

Digitized by Google

aufbewahren, so kann man dasselbe, nach Behandeln der ätherischen Auflösung mit Chlorcalcium und Entfernen des Aethers, in ein kleines, unten zu einer Kugel ausgeblasenes Röhrchen überdestilliren und nachher dasselbe an der Lampe zuschmelzen. Die kleinen Berzeliusschen Röhrchen zur Reduction von Arsenikproben eignen sich hiezu vortrefflich, da in die weitere Oeffnung derselben der Hals des Retörtchens bequem sich einschieben lässt. Ist die Kugel angefüllt, so schiebt man die Röhre fort, und blässt sie an dem untern dünnen Theile zu.

Das Hyoscyamin kann man auch aus dem weingeistigen Extracte des Samens, wenn dieses auf die Weise dargestellt wurde, wie ich oben beschrieben habe, darstellen. Durch Zersetzung desselben mit Aetzkali wird man dabei nicht so viele Ammoniaksalze erhalten. Vielleicht hat diese Methode auch noch sonst Vorzüge und man kann dabei wahrscheinlich an Zeit und Aether ersparen. Ich habe diesen Weg aber noch nicht versucht.

Zweiter Theil.

Physikalische Eigenschaften des Hyoscyamins und Verhalten desselben gegen Auflösungsmittel.

Das wasserleere Hyoscyamin bildet eine farblose durchsichtige Flüssigkeit von dicklich ölartiger Consistenz.

Es besitzt einen höchst unangenehmen penetranten Geruch, dem Atropin zwar ähnlich, jedoch noch widerlicher.

Sein Geschmack ist unangenehm scharf, und wenn man etwas Hyoscyamin auf die Zunge gebracht hat, zeigt sich alsbald ein beengendes Gefühl im Kehlkopf.

Es ist specifisch leichter als Wasser.

Wird wasserleeres Hyoscyamin auf blaues und geröthetes Lackmuspapier gebracht, so lässt sich keine Reaction bemerken;

Digitized by Google

eben so wenig wirkt es auf Curcumä-, Rhabarber- und Fernambuckpapier. Wurde aber geröthetes Lackmuspapier angefeuchtet, oder das Hyoscyamin mit Wasser verbunden, so erschien die blaue Lackmusfarbe wieder hergestellt. Curcumä-, Rhabarber- und Fernambuckpapier zeigten unter diesen selbigen Umständen ebenfalls eine alkalische Reaction.

Verhalten in der Hitze.

Wird wasserleeres Hyoscyamin im Platinlöffel erhitzt, so kömmt es alsbald in Sieden, ohne sich merklich zu färben, aber es verbreitet sich ein durchdringend starker Geruch nach demselben. Wird der Löffel so der Flamme genährt, dass die aufsteigenden Dämpfe von dieser berührt werden, so entzünden sich dieselben und das Hyoscyamin brennt nun mit heller, blaulichweisser, nicht merklich russender Flamme eine Zeitlang ohne fernere äussere Erhitzung fort. Die Masse färbt sich dann braun, wird schwarz und die Flamme verlöscht, obgleich sich beim fernern Erhitzen noch ziemlich dichte, weisse Dämpfe entwickeln, die einen unangenehmen Geruch nach brennenden thierischen Körpern verbreiten. Endlich bleibt eine Spur Kohle zurück, die sehr leicht völlig verzehrt wird.

Wird das Hyoscyamin beim Erhitzen der Flamme nicht so genährt, dass die aufsteigenden Dämpfe von derselben berührt werden, so entzündet es sich nicht, und kann eine Zeitlang im Sieden erhalten werden, ohne dass es merklich zersetzt wird. Dann aber wird es braun, es entwickeln sich viele weisse Nebel und es bleibt eine geringe leicht verbrennbare Kohle zurück.

Wenn Hyoscyamin in einer Glasröhre über der Weingeistflamme erhitzt wird, so kömmt es ebenfalls bald ins Sieden. Dämpfe von unzersetztem Hyoscyamin verdichten sich in dem kalten Theile der Röhre. Bei weiterm Erhitzen wird das

Digitized by Google

Hyoscyamin braun, blähet sich auf, unter Verbreitung eines unangenehmen brenzlicht animalischen Geruchs. Die aufsteigenden Dämpfe röthen schwach das Lackmuspapier. Im mittleren Theile der Röhre verdichtet sich eine gelblichte mit einigen ölartigen Tröpfchen untermengte Flüssigkeit, die ebenfalls etwas sauer reagirt, und durch Aetzkaliflüssigkeit viel Ammoniak entwickelt.

Wird das wasserleere Hyoscyamin einer Destillation unterworfen, so bedarf es dazu eine eben so hohe Temperatur wie das Atropin. In Verbindung mit Wasser destillirt es leicht über.

Verhalten gegen Auflösungsmittel.

Wasser. Wenn wasserleeres Hyoscyamin mit Wasser geschüttelt wird, so entsteht eine dickliche, weisse, linimentartige Masse. Durch Zusatz von mehr Wasser wird die Flüssigkeit opalisirend, wie ein mit ätherischem Oele geschwängertes Wasser. Nach einiger Zeit scheiden sich auf der Oberfläche ölartige Tröpfchen ab. Durch Zusatz von mehr Wasser verschwinden auch diese, die Flüssigkeit hellt sich mehr auf und bleibt nur auf der Oberfläche mit einem Fetthäutchen bedeckt. Wird die nicht sehr verdünnte wässrigte Lösung mit Aether geschüttelt, so bildet sich die oben bemerkte dickliche, weisse, linimentartige Masse. Die wässrige Auflösung reagirt schwach alkalisch.

Weingeist. In Weingeist von 60 und 70 %, so wie in absolutem Alkohol, löst sich das Hyoscyamin zwar leicht, aber nicht in so reichlicher Menge wie das Atropin. Die Auflösungen sind vollkommen klar; durch Zusatz von Wasser werden sie aber getrübt und auf der Oberfläche scheidet sich ein Fetthäutchen ab. Durch mehr Wasser wurde die Flüssigkeit wieder aufgehellt, aber nicht völlig klar.

Aether. Auch in Aether löst sich das Hyoscyamin

Digitized by Google

leicht auf, doch scheint es ebenfalls darin nicht so leichtlöslich zu seyn wie das Atropin.

Terpentinöl und

Mandelöl vermischen sich mit dem Hyoscyamin und es ist in beiden nicht sehr schwerlöslich.

Dritter Theil.

Verhalten des Hyoscyamins gegen Säuren.

Hyoscyamin und Schwefelsäure.

Das Hyoscyamin löst sich in concentrirter Schwefelsäure auf; es entsteht eine durchsichtige rothbraune Flüssigkeit. Diese Auflösung ist fast geruchlos, durch Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit aber giebt sie einen starken Geruch nach Hyoscyamin aus. Setzt man der rothbraunen schwefelsauren Auflösung wenig Wasser zu, so bildet sich eine weissliche, dicklichte und trübe Flüssigkeit, die durch mehr Wasser sich aufhellt.

Wird die Auflösung des Hyoscyamins in concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so färbt sie sich dunkel, aber erst in einer ziemlich hohen Temperatur schwärzt sie sich, und wird trübe durch eine sich absondernde kohligte pulvrige Materie, welche durch die Flüssigkeit als ein feines Pulver vertheilt ist. In diesem Zustande entwickelt Aetzkaliflüssigkeit aus dieser zersetzten Substanz zwar einen sehr merklichen Geruch nach Ammoniak und die Annäherung eines mit Salzsäure getränkten Glasstäbchens veranlasst die Entstehung vieler Nebel: dennoch ist alles Hyoscyamin nicht zersetzt, weil neben dem ammoniakalischen Geruch auch noch ein starker Geruch nach Hyoscyamin sich zu erkennen giebt. Wenn man aber mit der Erhitzung noch weiter fortfährt, so findet eine gänzliche Zersetzung statt und Zusatz von Aetzkaliflüssigkeit bewirkt nur noch einen geringen Geruch nach Ammoniak.

Digitized by Google

Es wurde verdünnte Schwefelsäure mit einer wässrigen Auflösung von Hyoscyamin, die so gesättigt war, dass sich auf der Oberfläche derselben ölartige Tropfen abschieden, neutralisirt. Die ölartigen Tropfen waren nicht völlig aufgelöst. Um bei der Verdunstung die Einwirkung der Luft zu vermeiden, zog ich es vor, die Auflösung einer Destillation zu unterwerfen. Eine milchigt trübe Flüssigkeit ging über, die nach Hyoscyamin roch und worin durch Reagentien ein Gehalt an Schwefelsäure nicht angezeigt wurde. Nach mehrstündiger Ruhe schieden sich auf der Oberfläche des Destillats ölartige Tropfen von unverbundenem Hyoscyamin wieder ab. Ich werde auf dieses Destillat alsbald wieder zurückkommen.

Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit war völlig farblos und durchsichtig; sie trübte sich nicht, nachdem sie völlig erkaltet war. Sie wurde in einem Uhrgläschen auf dem Wasserdampfbade verdunstet, und gab jetzt ein völlig weisses, körnigt-krystallinisches Salz.

Um zu versuchen, ob hierbei noch etwas Ammoniaksalz enthalten sey, wurde das Salz mit absolutem Alkohol behandelt, worin es sich zum Theil auflöste. Der ungelöst gebliebene Theil gab durch Aetzkaliflüssigkeit einen starken Geruch nach Ammoniak aus und einen nur unbedeutenden nach Hyoscyamin. Die alkoholiscbe Auflösung aber hinterliess nach Verdunsten ein krystallinisch-körnigtes Salz, welches durch Aetzkaliflüssigkeit den penetranten Geruch des Hyoscyamins ausgab.

Das schwefelsaure Hyoscyamin ist also ein weisses, krystallinisch-körnigtes Salz, und löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf. Wird es im Platinlöffel über der Weingeistflamme erhitzt, so färbt es sich braun, blähet sich auf, und stösst, unter Entwicklung vieler Dämpfe, einen höchst unangenehmen Geruch nach verbrennenden thierischen Substanzen aus; es bleibt eine voluminöse Kohle zurück, die aber leicht verzehrt wird.

Digitized by Google

Ich komme jetzt zu dem eben bemerkten Destillate zurück; ich habe schon angeführt, dass in demselben keine Spur von Schwefelsäure sich fand, und ich schrieb deshalb die Ursache der trüben Beschaffenheit und der Oeltröpfchen, die sich dabei zeigten, einem Antheile Hyoscyamin zu, welches, seiner öligen Beschaffenheit wegen, von der wässrigten Schwefelsäure vielleicht noch nicht durchdrungen wäre. Das Destillat wurde daher wieder mit Schwefelsäure versetzt und nochmals einer Destillation unterworfen. Die übergehende Flüssigkeit war getrübt, aber nicht so stark wie zuvor. Der Rückstand in der Retorte wurde im Wasserbade verdunstet und gab eine geruchlose, bräunlich gefärbte, spiessig krystallinische, wegen überschüssiger Schwefelsäure sauer reagirende und hygroskopische Masse, welche sich in Alkohol mit Hinterlassung spiessigter Krystalle auflöste, und durch Aetzkaliflüssigkeit den penetranten Geruch des Hyoscyamins entwickelte.

Das Destillat dieser zweiten Destillation wurde auf dieselbe Weise mit Zusatz von Schwefelsäure wieder destillirt, und dieses noch mehrmals wiederholt. Es wurden dieselben Resultate erhalten. Es ging eine etwas trübe hyoscyaminhaltige Flüssigkeit über, worin sich nach und nach Oeltröpfchen bildeten und in der Retorte blieb schwefelsaures Hyoscyamin zurück.

Dem zuletzt erhaltenen trüben Destillate wurde so viel Alkohol zugesetzt, dass die Flüssigkeit völlig klar wurde, und hierauf mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und destillirt. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit gab eine der zuvor beschriebenen ähnliche Salzmasse. Das weingeistige Destillat war zwar klar, wurde aber durch Wasser etwas trübe und nach längerer Ruhe sonderten sich noch einzelne Oeltröpfchen darin ab. Beim Erhitzen des schwefelsauren Hyoscyamins mit Wasser scheint sonach stets ein kleiner

Digitized by Google

Theil zersetzt, Ammoniak gebildet und etwas Hyoscyamin dagegen wieder frei zu werden und schwefelsaures Wasser die ölartigen Tröpfchen dieses Körpers nur langsam zu durchdringen.

Hyoscyamin und Salpetersäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur zeigt die concentrirte Salpetersäure keine bedeutende zersetzende Einwirkung auf das Hyoscyamin. Sie färbt sich nur schwach gelblich. Beim Kochen aber entwickelt sich viel Salpetergas, die Flüssigkeit färbt sich dunkler gelb; nach dem Verdunsten zur Trockne bleibt eine gelbroth-bräunliche Masse zurück, die keinen Geruch nach Hyoscyamin besitzt.

Wird diese Masse mit Wasser vermischt, so löst sich ein Theil mit gelblichter Farbe auf; der übrige Theil bleibt in Gestalt harzartiger Flocken zurück, die zu rothbraunen etwas klebrigen Klümpchen sich vereinigen. Die wässrigte gelbe Auflösung giebt durch Aetzkali einen starken Geruch nach Hyoscyamin aus. Werden die harzigen Substanzen mit Salpetersäure gekocht, so bildet sich wieder eine gelbe Auflösung, die durch Aetzkali keinen Gehalt an Hyoscyamin durch den Geruch verräth.

Wird eine geistig wässrige Auflösung von Hyoscyamin mit verdünnter Salpetersäure gesättigt, die Auflösung im Wasserbade verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, so lässt dieser beim Verdunsten ein körnigt krystallisirtes Salz zurück. Dieses ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Wird es im Platinlöffel erhitzt, so blähet es sich auf, wird schwarz unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs und hinterlässt wenig Kohle, die durch ferneres Erhitzen völlig verschwindet.

Hyoscyamin und Salzsäure.

Concentrirte Salzsäure und wasserfreies Hyoscyamin bil-

Digitized by Google

den bei mässigem Erhitzen eine gleichförmige Flüssigkeit, die sich beim Erkalten nicht trübt. Bei raschem Verdunsten unter gelindem Kochen bleibt eine gelblichweisse Salzmasse zurück, die im Wasser mit Hinterlassung gelblichter Flocken sich auflöst. Aetzkali entwickelt in der Auflösung einen starken Geruch, sowohl nach Hyoscyamin als nach Ammoniak. Wurde die Salzmasse mit Alkohol behandelt, so löste sie sich zum Theil auf, der ungelöste Theil gab sich als Ammoniaksalz zu erkennen.

Eine geistig-wässrige Auflösung von Hyoscyamin wurde mit Salzsäure neutralisirt und die helle Flüssigkeit in einem Uhrglase im Wasserbade verdunstet. Es blieb eine weisse blättrig krystallinische Salzmasse zurück, die sich in Alkohol zum Theil auflöste. Der unaufgelöste Theil bestand aus Salmiak mit einer Spur von Hyoscyaminsalz.

Die alkoholische Auflösung hinterliess beim Verdunsten das Hyoscyaminsalz in weissen blättrig körnigten Krystallen. Durch Aetzkaliflüssigkeit entwickelte dieses Salz den penetranten Geruch des Hyoscyamins in hohem Grade.

Wird das salzsaure Hyoscyamin im Platinlöffel erhitzt, so färbt es sich erst braun, blähet sich auf und es entwikkelt hierauf Dämpfe, die sehr unangenehm, nach brennenden Haaren, riechen; eine poröse Kohle bleibt als Rückstand, die durch Erhitzen völlig verzehrt wird.

Hyoscyamin und Jod.

Das Jod löst sich in Hyoscyamin mit gelbbrauner Farbe auf; Erhitzung oder Entwicklung von Dämpfen wurde dabei nicht bemerkt. Das Hyoscyamin verdickte sich; bei mehr Zusatz von Jod wurde es dunkelrothbraun und undurchsichtig und noch mehr verdickt. Durch einen Zusatz von Wasser färbte sich dieses gelblich und dunkelrothbraun, ölartige Tropfen schwammen in der Flüssigkeit herum. Alkohol löset

Digitized by Google

diese mit dunkelbrauner Farbe auf; die Auflösung trübte sich durch Wasser und hinterliess durch Verdunsten eine zähe etwas klebrige rothbraune Masse.

Hyoscyamin und Essigsäure.

Eine geistig wässrigte Auflösung von Hyoscyamin wurde mit Essigsäure neutralisirt. Nach Verdunsten der Flüssigkeit blieb ein gelblichweisses, in Wasser und Alkohol leichtlösliches, völlig neutrales, spiessigt-krystallinisches Salz zurück. Dieses Salz war etwas hygroskopisch und entwickelte durch Aetzkali den Geruch des Hyoscyamins in starkem Grade.

Hyoscyamin und Weinsteinsäure.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise dargestellt wie das essigsaure. Es reagirte durch etwas überschüssige Weinsteinsäure schwach sauer, war blättrig krystallinisch, hin und wieder zeigten sich in der Salzrinde auch einzelne grössere gestreifte Blättchen. In Wasser und Alkohol war dieses Salz sehr leicht auflöslich, und Aetzkali zersetzte dasselbe unter Verbreitung eines starken Geruchs nach Hyoscyamin.

Hyoscyamin und Bernsteinsäure.

Dieses Salz verhielt sich wie das weinsteinsaure. Beim Erhitzen im Platinlöffel färbte es sich braun, blähete sich stark auf, entwickelte unangenehm riechende, zum Husten reizende Dämpfe; die hinterbliebene nicht sehr voluminöse Kohle war leicht einzuäschern. Uebrigens war dieses Salz nicht sauer, in Wasser und Weingeist löslich und beim Zersetzen durch Aetzkali konnte man, neben den penetranten Geruch des Hyoscyamins, auch den nach Ammoniak erkennen.

Hyoscyamin und Benzoesäure.

Das benzoesaure Hyoscyamin wurde auf gleiche Weise dargestellt wie das weinsteinsaure. Das erhaltene Salz rea-

Digitized by Google

girto wegen eines geringen Säureüberschusses schwach sauer, war gelblich weiss, krystallinisch, nicht hygroskopisch. Beim Verbrennen verhielt es sich wie das bernsteinsaure Salz. In einer concentrirten Auflösung dieses Salzes brachte Schwefelsäure einen merklichen krystallinischen Niederschlag von Benzoesäure hervor. Durch Aetzkali entwickelte sich ein starker Geruch nach Hyoscyamin, der zugleich etwas ammoniakalisch war.

Hyoscyamin und Oxalsäure.

Durch Verdunsten einer mit Oxalsäure gesättigten geistig wässrigten Auflösung von Hyoscyamin wurde ein sehr weisses krystallinisches Salz erhalten. Dieses war in Alkohol und Wasser leichtlöslich. An der Luft nicht hygroskopisch. Beim Erhitzen im Platinlöffel färbte es sich braun, blähete sich stark auf, stiess einen sehr unangenehmen brenzlichten Geruch aus und hinterliess eine nicht sehr voluminöse Kohle, die beim Glühen leicht und völlig verzehrt wurde. Gegen Aetzkaliflüssigkeit verhielt sich das oxalsaure Salz wie das vorige.

Vierter Theil.

Untersuchung der braunen Körper, die sich bei Darstellung des Hyoscyamins bilden.

In meiner Abhandlung über das Atropin habe ich zwei braune Körper beschrieben, die sich bei der Darstellung desselben bilden, von denen der eine dem Humus oder dem Extractivabsatz, der andere den Harzen ähnlich ist. Ganz ähnliche Substanzen erhält man auch bei der Bereitung des Hyoscyamins. Ich werde die Eigenschaften derselben hier näher beschreiben.

Digitized by Google

1) *Die Humus- oder Extractivabsatzähnliche Substanz.*

Wenn das rohe Salzgemisch, welches man, bei der Destillation des Bilsenkrautes mit Kalk, durch Sättigen des Destillates mit Schwefelsäure erhält, mit Aetherweingeist behandelt worden ist, zur Entfernung des schwefelsaurem Hyoscyamins, so bleibt ein braunes schwefelsaures Ammoniak zurück, welches ausserdem mit einem braunen Pulver untermischt ist. Wird dieses Salz mit Wasser behandelt, so bildet sich eine fast farblose Auflösung, in der das braune Pulver sich zu Boden setzt. Dieses wurde auf einem Filter gesammlet, ausgesüsst und getrocknet.

Ich muss bemerken, dass man von diesem braunen Pulver eine ziemliche Menge erhält, wenn man zur Darstellung des Hyoscyamins des Bilsenkrautes sich bedient; dass sich aber nur eine geringe Menge bildet, wenn man Bilsensamen anwendet. In beiden Fällen verhält sich die braune Substanz aber gleich.

Sie stellt ein graubraunes, glanzloses, geruch- und geschmackloses Pulver dar.

Beim Erhitzen im Platinlöffel färbt sich das braune Pulver etwas dunkler, verbreitet dabei einen unangenehmen brenzlicht ammonialischen Geruch und entwickelt wenige Dämpfe, die sich bei Annäherung der Flamme nicht entzünden. Bei stärkerm Erhitzen verglimmt es, lässt sich nicht schwer einäschern, wobei endlich ein weisser Rückstand bleibt, der die Eigenschaften des schwefelsauren Kalks besitzt, dessen Gegenwart auf dieselbe Weise zu erklären ist, wie ich dieses bei der braunen Substanz in der Abhandlung über das Atropin angegeben habe.

Wird das braune Pulver in einer Glasröhre erhitzt, so entwickeln sich dieselben unangenehm riechenden Dämpfe, der ich oben gedacht habe, und die auf ein in die Röhre geschobenes Curcumäpapier alkalisch reagiren; die Bräunung des

Curcumäpapiers verschwindet an der Luft. In dem kältern Theile der Röhre entwickelt sich eine geringe Menge einer etwas gelblich gefärbten Flüssigkeit, die ebenfalls alkalisch reagirt.

Wasser, Alkohol von 70%, absoluter Alkohol, Aether, Terpentinöl, Steinöl und Mandelöl lösen das braune Pulver nicht auf.

Aetzkaliflüssigkeit wirkte schon in der Kälte auflösend. Die Auflösung war dunkelbraun, fast undurchsichtig. In der Wärme fand sie noch schneller statt. Durch Neutralisation mit Salzsäure wurde das Aufgelöste in braunen Flocken gefällt, die sich nur langsam in der Flüssigkeit absetzen; letztere behielt noch eine gelbliche Färbung. Von diesem fein zertheilten Niederschlage nahm Wasser etwas auf. Die niedergefallenen Flocken bildeten mit dem Wasser durch Schütteln eine, wie eine trübe Auflösung aussehende Flüssigkeit, aus der sich nach längerer Ruhe die Flocken wieder abschieden; das Wasser blieb aber gelb gefärbt.

Aetzammoniakflüssigkeit verhielt sich der Aetzkaliflüssigkeit ähnlich, wirkte aber bei weitem nicht so stark auflösend.

Kohlensaure Kaliauflösung nahm, besonders beim Erhitzen, diese Substanz zum Theil auf. Es entstand eine dunkelbraune durchsichtige Auflösung, worin Salzsäure das Aufgelöste niederschlug.

Schwefelsäure löste das Pulver zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit auf, die durch Digeriren in gelinder Wärme sich dunkler färbte. Durch Wasser wurde die Auflösung etwas trübe und es schieden sich schwarzbraune Flocken ab, die in Aetzkaliflüssigkeit nicht mehr auflöslich waren. Die von den schwarzbraunen Flocken getrennte saure Flüssigkeit war noch bräunlichgelb gefärbt, und durch Neutralisation

Digitized by Google

mit Alkalien entstand darin eine Trübung, die im Ueberschuss des Alkali wieder verschwand.

Mit Salpetersäure bildete die braune Substanz nach und nach, besonders in der Wärme, eine gelbrothe ins Bräunliche sich ziehende Auflösung. Durch Kochen wurde die Flüssigkeit heller und erhielt eine gelbliche Farbe. Durch Verdünnen mit Wasser schlug sich aus dieser Auflösung nichts nieder, und auch Neutralisation mit Säuren brachte darin nur eine sehr schwache Trübung hervor. Durch Behandeln mit Salpetersäure war die braune Substanz mithin zersetzt worden.

Salzsäure wirkte auch in der Hitze nur wenig auf die braune Substanz ein. Die Säure färbte sich schwach gelbbräunlich; sie wurde durch Wasser nicht getrübt, nach Neutralisiren mit Aetzammoniak zeigte sich eine schwache Trübung, die im Ueberschuss des Ammoniaks wieder verschwand.

2) *Der beim Rectificiren des Hyoscyamins sich abscheidende harzartige Körper.*

Der harzartige Körper, welcher bei der Rectification des Hyoscyamins als Rückstand in der Retorte erhalten wird, ist dunkelrothbraun, etwas weich, durchscheinend und besitzt ein harzartig glänzendes Ansehn. Der Geruch dieser Substanz ist unangenehm, geröstetem Horn einigermassen ähnlich, ihr Geschmack ist bitterlich, etwas scharf und eigenthümlich unangenehm. Letztere Empfindung hält noch lange an, wenn der bittere Geschmack schon nicht mehr zu bemerken ist.

Beim Erhitzen im Platinlöffel geräth der harzartige Körper in Fluss, blähet sich stark auf, riecht widerlich nach brennendem Horn und es entwickeln sich Dämpfe, die sich entzünden, wenn sie der Lichtflamme genährt werden und mit nicht stark russender Flamme brennen. Endlich bleibt

Digitized by Google

eine nicht sehr voluminöse Kohle zurück, die beim Glühen bis auf eine unmerkliche Spur eines weissen Rückstandes verzehrt wird, der sich als Chlorcalcium verhält, welches noch von der Behandlung der Aetherauflösung mit Chlorcalcium bei der Darstellung des wasserfreien Hyoscyamins herrührt.

Beim Erhitzen der harzartigen Substanz in einer Glasröhre sind die Erscheinungen wesentlich dieselben. Die sich entwickelnden Dämpfe röthen Lackmuspapier, eben so wie die gelblichte Flüssigkeit, die sich in dem kältern Theile der Röhre verdichtet. Letztere giebt durch Aetzkaliflüssigkeit einen bedeutenden Ammoniakgehalt zu erkennen.

Wasser zeigte keine merkliche auflösende Wirkung auf den harzigen Körper. Beim Erhitzen färbte es sich zwar gelblich, ohne dass aber eine merkliche Menge sich darin aufgelöst hätte.

Alkohol von 75$\frac{0}{0}$, absoluter Alkohol, Aetherweingeist und Aether lösten diese Substanz leicht auf und färbten sich dadurch gelbbraun.

Terpentinöl und Mandelöl schienen auch beim Erhitzen nichts merkliches davon aufzunehmen.

Kohlensaures Kali, ätzendes Kali und Aetzammoniakflüssigkeit wirkten ebenfalls nicht merklich auflösend darauf. Es verbreitete sich indess bei diesen Versuchen ein merklicher Geruch nach Hyoscyamin.

Salpetersäure bildet damit beim Erhitzen eine gelbe bitter schmeckende Auflösung.

Diese Substanz hat nun zwar viele Eigenschaften mit denen der Harze gemein, indessen weicht sie wie auch die beim Coniin und Atropin unter gleichen Umständen sich bildende, sehr von denselben ab durch die grosse Menge Ammoniak, welches die Produkte ihrer Zersetzung in der Hitze begleitet.

Es ist ersichtlich, dass diese bittere harzähnliche Sub-

stanz, eben so wie das zuvor beschriebene braune Absatzpulver, Zersetzungsprodukte des Hyoscyamins sind.

Beide Körper besitzen aber keine merkliche giftigen Eigenschaften; sie wurden Sperlingen zu mehren Granen eingegeben, ohne dass man einen nachtheiligen Einfluss davon bemerkt hätte.

Resultate.

1) Die Bilsenpflanze enthält ein flüchtiges Alkaloid, welches im reinen Zustande eine durchsichtige, ölartige, farblose Flüssigkeit bildet, die wie das Nicotin, Coniin und Atropin einen hohen Siedepunkt hat, und eben wie diese Körper durch Einwirkung der Luft und Wärme nach und nach zersetzt wird.

2) Das Hyoscyamin ist in der Bilsenpflanze nicht im freien Zustande enthalten, sondern findet sich darin mit einer Säure verbunden. Wenn man Wasser über Bilsenkraut abdestillirt, so geht kein Hyoscyamin mit über, sondern erst dann erfolgt dieses, wenn dem Wasser ein Alkali zugesetzt wird. Dass das Hyoscyamin mit den Säuren aber wirklich neutrale Verbindungen einzugehen vermöge, beweisen die vorstehenden Versuche.

5) Von Hyoscyamin, welches aus dem Samen dargestellt wurde, und welches zum Theil zu den Salzbildungsversuchen diente, wurden sehr weisse Salze erhalten, so dass ich allerdings erst glaubte, dass dieselben nur aus Ammoniaksalzen bestehen würden und das Hyoscyamin durch das Abdampfen u. s. w. schon gänzlich zersetzt worden sey. Der Umstand aber, dass diese Salze zu einem grossen Theile in Alkohol sich auflösten, und dass diese Auflösung durch Verdunsten wieder ein sehr weisses Salz gab, welches durch Aetzkali den penetranten Geruch des Hyoscyamins im hohen Grade entwickelte, zeigt, dass zwar ein Theil Ammoniaksalz sich

Digitized by Google

gebildet hatte, aber auch noch ein grosser Theil unzersetztes Hyoscyaminsalz sich bei demselben befunden habe.

4) Das Hyoscyamin hat zwar mit dem Nicotin und Atropin viele Aehnlichkeit in seinen physischen und chemischen Eigenschaften; indessen ist es schwerlöslicher in Wasser als das Atropin, und nähert sich hierin mehr dem Coniin. In vielen übrigen Eigenschaften aber zeigt es mit dem Atropin grosse Uebereinstimmung. Ferneren Versuchen muss es noch überlassen bleiben, die Eigenthümlichkeiten und Aehnlichkeiten dieser Alkaloide detaillirter zu prüfen.

5) Es ist zwar eine allgemein bekannte Sache, dass die narkotischen Kräuter durch Länge der Zeit an ihrer Wirksamkeit bedeutend verlieren; ich muss aber gestehen, dass ich früher nicht geglaubt habe, dass dieser Verlust so bedeutend seyn würde, wie Geiger's Versuche über das Schierlingskraut ergeben. Ich habe mich aber davon völlig überzeugt. Denn wenn das Hyoscyamin, wie doch nicht anders angenommen werden kann, der giftige Bestandtheil der Bilsenpflanze ist, so müsste dasselbe auch in alten Bilsenblättern nicht in merklich geringerer Menge sich finden, als in einer entsprechenden Quantität frischer Blätter. Dem ist aber nicht so. Als ich vor drei Jahren, in Gesellschaft des Herrn Silber aus Erfurt, aus frischem Kraute Hyoscyamin darstellte, erhielten wir eine merkliche Ausbeute, während bei Versuchen mit vorschriftsmässig wohl aufbewahrten zweijährigen Bilsenblättern, die ich durch die Herren Wardenburg und Heindorf ausführen liess, deren Mithülfe bei diesen Arbeiten ich abermals rühmlichst erwähne, das Pfund nur einige Grane wasserleeres Hyoscyamin gab. Ein schon alter Bilsensame lieferte dagegen eine weit reichere Ausbeute. Dieselben Verhältnisse zeigen sich auch bei der analogen giftigen Substanz im Stechapfelkraute und Stechapfelsamen.

Digitized by Google

6) Sollen die narkotischen Kräuter im trocknen Zustande verwahrt werden, so muss auf deren Conservation die grösseste Aufmerksamkeit gerichtet werden. Ich glaube, es wird am besten seyn, sie in einem Trockenofen bei mässiger Wärme rasch von ihrem Wassergehalte zu befreien, sie dann gröblich zu pülvern, wieder zu erwärmen, um das während des Pulverns, besonders bei grössern Vorräthen, angezogene Wasser zu entfernen, hierauf das Pulver in irdene Töpfe, die vorher ebenfalls erwärmt wurden, einzustampfen und mit festschliessenden Deckeln zu versehen, deren Ränder man mit einer Harzschicht umgiebt. Die Grösse dieser Töpfe richtet man nach dem Geschäftsbedarfe ein und lässt zum Gebrauch stets nur einen öffnen und nach Erforderniss daraus dispensiren.

7) Was die Bereitungsart des Bilsenextractes betrifft, so lässt sich alles darauf anwenden, was Geiger über die Bereitung des Coniumextractes angeführt hat *). Daher ich hierüber nichts Weiteres hinzufüge. Für die bessere Haltbarkeit des Extracts ziehe ich die Entfernung des Wassergehaltes vor so weit, dass das Extract in Pulverform aufbewahrt werden kann.

8) Die Bereitung des Bilsenextracts aus dem Samen verdient, wie ich schon Eingangs dieser Abhandlung anführte, ohne Zweifel Vorzüge vor der Anwendung des Krautes zu diesem Behufe. Es sprechen dafür auch die Erfahrungen, welche Buchner und Reisinger für diese Art Extracte angegeben haben, und es gilt in demselben Grade alles dafür, was Geiger über das Extract aus dem Schierlingssamen angeführt hat. Die Früchte der Bilsenpflanze werden sonach zur Bereitung des Bilsenextractes das beste Material liefern, und ein Extract, welches an Wirksamkeit das aus dem Kraute

*) Magazin XXXV. 284.

Digitized by Google

auf gewöhnliche Weise bereitete um Vieles übertreffen muss, weil in letzterm das Hyoscyamin nicht nur in weit geringerm Grade enthalten, sondern grösstentheils schon zersetzt ist, oder nach und nach zersetzt wird. Beim Stechapfel hat man bereits den Früchten vor der Anwendung des Krautes den Vorzug gegeben, ohne dass damals freilich ganz klare Gründe darüber vorlagen; ich habe aber rücksichtlich des Daturins im Kraute und Samen des Stechapfels dieselben Verhältnisse gefunden wie beim Bilsen.

9) In wie fern es endlich angemessen seyn möchte, eine *Tinctura seminis Belladonnae*, und eine *Tinctura seminis Hyoscyami* in Gebrauch zu ziehen, analog der *Tinctura seminis Stramonii*, und in wie weit die Anwendung des reinen Atropins und Hyoscyamins, so wie die des reinen Coniins, nach Geiger, zur medicinischen Anwendung fähig seyn, überlasse ich billig dem ärztlichen Ermessen. Jedenfalls besitzen diese merkwürdigen Körper eine höchst energische Wirkung und ihre Einführung in den Arzneyschatz würde mit allen den Vortheilen und Nachtheilen verknüpft seyn, welche die Einführung der Blausäure in den Arzneyschatz mit sich führt.

10) Dass die Güte der narkotischen Extracte durch das Behandeln derselben mit kaustischem Alkali sehr wohl sich erkennen lasse, davon habe ich mich hinreichend überzeugt, und noch im vorigen Sommer bei Gelegenheit der Apothekenvisitationen in Lippstadt, wo die narkotischen Extracte in den Officinen der Herrn Fabro und Pröbsting eine ausgezeichnet gute Beschaffenheit besassen. Ich habe auch in Gesellschaft des dortigen, schon bejahrten, in allen praktischen Sachen aber aufs vortrefflichste bewanderten, höchst achtungswerthen Provisors, des Herrn Weisched, einige Versuche dieserhalb angestellt, welche völlig mit denselben Erfahrungen Geiger's übereinstimmen.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.
Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Bemerkung über die Wirkung einiger Gifte auf Igel;

von

Dr Reich,

Apotheker in Burg bei Magdeburg.

Die ausserordentliche Erscheinung, welche Herr Hofrath Hecker, Herr Doctor Lenz und Herr Apotheker Rister bei der Wirkung einiger Gifte auf das Leben des Igels (*Erinaceus europaeus L.*) beobachtet haben *), veranlasste mich, durch Versuche, die ich in Gegenwart des Herrn Dr. Lichtenberg anstellte, über diese mich zu überzeugen **).

Diese Versuche, welche ich mit Blausäure, Quecksilbersublimat und Arsenik vornahm, zeigten, dass diese Gifte nicht nur die bekannten vorkommenden Erscheinungen, sondern auch den Tod bei dem Igel herbeiführten. Doch lehrten dieselben mich, dass der Igel im Verhältniss zu manchen andern Thieren, z.B. Katzen, Kaninchen u. s. w., mit welchen ebenfalls Versuche angestellt wurden, grössere Quantitäten dieser Gifte ertragen kann, ohne dass der Tod erfolgt. Bei einem der Versuche mit Blausäure, nach der neuen Preussischen Pharmakopöe frisch bereitet, zeigte sich, dass bei einem Kaninchen 20, bei einer Katze 30 Gran nöthig waren, um den Tod herbeizuführen, da hingegen bei einem Igel die bekannten Erscheinungen durch 60 Gran eintraten, ohne dass der Tod dadurch erfolgte; der Igel erholte sich vielmehr binnen

---

*) Die Versuche von Rister s. im Magazin B. XXXV. 157.

**) Die vorläufige Anzeige dieser Versuche s. im Archiv B. XXXVIII. 325. d. Red.

zwei Stunden und wurde wiederum sehr munter. Während der Erholungsperiode bemerkte ich, dass der Igel bisweilen schnell, bisweilen langsam, theils durch den Mund, theils durch die Nasenlöcher Athem holte, und der ausgestossene Athem sehr stark nach Blausäure roch. Wahrscheinlich wird die Erholung durch das schnelle Athmen bewirkt, indem dadurch die Blausäure theils zersetzt, theils unzersetzt ausgeathmet wird. Als demselben Igel Tags darauf, nebst einem andern, 90 Gran Blausäure eingeflösst wurden, trat der Tod bei beiden nach 20 Minuten unter den bekannten Erscheinungen ein. In Bezug auf Quecksilbersublimat war das Resultat vielfacher Versuche, dass 20 Gran erforderlich waren, einen Igel zu tödten, wobei die Wirkung eine Stunde dauerte, bevor der Tod erfolgte, während bei einem Kaninchen der Tod durch 5 Gran binnen 10 Minuten herbeigeführt wird. Arsenigte Säure tödtete bei 30 Gran einen Igel. Ich habe ausserdem mit den erwähnten Giften noch bei anderen Arten von Thieren Versuche angestellt und dabei gleichzeitig die verschiedenen Auffindungsarten der Gifte im todten thierischen Körper geprüft. Diese Versuche beabsichtige ich weiter auszudehnen und sie sodann im Zusammenhange zur Kenntniss des Publikums zu bringen.

Dem Igel lässt sich übrigens schwer etwas beibringen, und vielleicht liegt gerade hierin das abweichende Resultat, welches oben erwähnte Herren erhielten.

Ueber die Einwirkung der Blausäure auf Asseln (Isopoda).

Die vorstehenden Versuche des Herrn Dr. Reich veranlassen mich, eine in diesen Tagen gemachte Beobachtung daran zu knüpfen.

Digitized by Google

Wir hatten Blausäure für die Officin frisch bereitet, als wir beim Vertheilen derselben in kleine Gläser zufällig einen ausgewachsenen Assel, *Julus terrestris*, bemerkten. Wir tröpfelten auf eine Platte etwas Blausäure, setzten den Wurm hinein und bedeckten das Ganze mit einer ziemlich festschliessenden Glasklocke. Er kroch mehrmals durch die Blausäure hindurch und blieb eine halbe Stunde unter der Klocke, ohne dass sich sein Wohlbefinden merklich verändert hätte; als er unter derselben weggenommen wurde, war er so munter wie zuvor. Wir brachten ihn in ein mit Alkohol gefülltes Glas, worin er ebenfalls über eine Stunde blieb. Er hörte nach einiger Zeit auf, sich merklich zu bewegen, wurde nach einer Stunde aus dem Glase herausgenommen und lag nun fast eine halbe Stunde wenig sich bewegend da, worauf er sich rasch erholte und munter wieder umherkroch. Br.

Jodblei.

Jodblei-haltige Salbe ist mit dem ausgezeichnetsten Erfolge gegen Scrofeln, Scirrhus u. s. w. angewendet worden. Die Herren Cottereau und Verdé Delile haben seit Monaten mit dem günstigsten Erfolge wiederholte Versuche hierüber angestellt, eben so mehre andere Aerzte.

Morphium aceticum.

Dieses Morphiumsalz ist gegen Gesichtsschmerz von Dr. Kreissig in Sangerhausen mit schnellem und glücklichem Erfolge bei einer heftigen Prosopalgie angewendet worden. Es wurde äusserlich auf eine von der Oberhaut entblösste Stelle über dem Jochbein aufgelegt. (*Casper's Repert.* XXIX. 140).

Digitized by Google

Dritte Abtheilung.
Literatur.

Flora cryptogamica Germaniae, auctore Frid. Guil. Wallrothio Dr. etc. Pars prior, continens Filices, Lichenastra, Muscos et Lichenes. Norimbergae, sumptibus J. L. Schragii 1831. Auch unter dem Titel: *Compendium florae Germaniae. Sectio II. Plantae cryptogam. Scripserunt Bluff et Fingerhuth. Tomus. III.*

Herr Buchhändler Schrag in Nürnberg, Verleger der Bluff-Fingerhuth'schen Flora, bat Herrn Wallroth, eine kryptogamische Flora Deutschlands zur Vervollständigung jener Flora zu schreiben. Bei flüchtiger Vergleichung der phanerogamischen Flora von Bl. u. F. und der kryptogamischen von W. bemerkt man alsbald die grosse Verschiedenheit der Arbeit. Das Verschmelzen beider ist eine jener Buchhändlerspeculationen, welche ausgeführt werden, „um längst gefühlte Lücken auszufüllen," Lücken — versteht sich der Wissenschaft. Eine kryptogamische Flora Deutschlands war längst eine Lücke. Die deutschen Floristen kamen meistens nur bis zu *Atriplex* und *Parietaria* in der XXIII Classe, von da an befiel sie eine heilige Scheu. Man muss es dem Herrn Schrag Dank wissen, dass er zur Vertreibung dieser Scheu den Anstoss gegeben hat. Wir werden nun gewiss kryptogamischen Floren Deutschlands und einzelner Theile davon genug bekommen, denn Wallroth wird den Floristen den Weg zeigen, wie der Stern den drei Königen aus Morgenland. —

Digitized by Google

Auf die Vorrede, in welcher der Verfasser uns mit den Grundsätzen bekannt macht, die ihn bei Ausarbeitung seines Werkes leiten, folgt eine *Clavis systematica*.

Classis I. Filices. *Ordo I. Rhizopterides.* — *Isoetes, Pilularia, Salvinia, Marsilea.*

Ordo II. Conopterides. Equisetum.

Ordo III. Phyllopterides. Gymnogramme, Notochlaena, Ceterach, Polypodium, Aspidium; Asplenium, Pteris, Blechnum, Scolopendrium, Adiantum, Struthiopteris.

Ordo IV. Cnemipterides. Wallr. Hymenophyllum.

Ordo V. Stachyopterides. Osmunda, Botrychium, Ophioglossum, Lycopodium.

Classis II. Lichenastra. *Ordo I. Cryptocephala. Riccia, Sphaerocarpos.*

Ordo II. Ceratocephala. Anthoceros.

Ordo III. Spaerocephala. Targionia, Grimaldia, Marchantia.

Ordo IV. Tetracephala. Jungermannia.

Classis III. Musci. *Ordo I. Astomi. Phascum, Voitia, Bruchia, Andreaea.*

Ordo II. Anoplostomi. Gymnostomum, Schistostega, Sphagnum, Hymenostomum, Diphyscium, Buxbaumia.

Ordo III. Odontostomi. Tetraphis, Splachnum, Encalypta, Grimmia, Dryptodon, Weissia, Maschalocarpus, Trematodon, Systylium, Tayloria, Dicranum, Leucodon, Trichostomum, Cynodontium, Cera-

Digitized by Google

todon, Didymodon, Barbula, Syntrichia, Cinclidotus, Polytrichum, Ptychostomum, Cinclidium, Fontinalis, Zygodon, Orthotrichum, Neckera, Pohlia, Leskea, Bartramia, Meesia, Climacium, Timmia, Hypnum, Bryum, Mnium, Funaria.

Classis IV. Lichenes. Ordo I. *Pyrenocymatii.* *Thrombium, Verrucaria, Endocarpon, Thelotrema.*

Ordo II. *Discocymatii. Arthonia, Graphis (Opegrapha, Umbilicaria), Patellaria (Lecidea, Lepidoma, Psora, Cenomyce, Lemniscium, Stereocaulon), Parmelia, (Lecanora, Psoroma, Circinnaria, Platisma, Usnea, Collema), Peltigera, Baeomyces.*

Ordo III. *Coniocymatii. Embolus, Calycium, Sphaerophorus.*

Man sieht, dass der Verfasser recht tüchtig reducirt hat. Am bedeutendsten sind die Reductionen bei den Flechten ausgefallen. Der Verf. ist hier seinem Ausspruch in der Vorrede ganz treu geblieben: *in generibus statuendis, aetatis pruritum nefandum illa ex quacunquè aberratione multiplicandi, sedulo evitavi.* Ich glaube fast, der Verfasser hätte die Laubmoose in ähnlichem Maasse verschmelzen können, wie die Flechten.

Die Genera sind in dem Schlüssel noch in verschiedene Unterabtheilungen gebracht. Bei Farrn, Leber- und Laubmoosen bedient sich der Verfasser hierbei der gewöhnlichen gangbaren Kunstsprache; bei den Flechten geräth aber, wer des Verfassers Buch über die Flechten nicht gelesen hat, in ein Hieroglyphenwerk sonder gleichen. In der Vorrede sagt der Verfasser hierüber: *specierum omnium ... examinatarum characteres denuo exaravi earumque phrases, terminis novis, selectis illis et ad voces graecas configuratis illustrare ... studui.* Indem nun der Verfasser bei den Flechten eine ganz neue

Digitized by Google

Sprache einführt, in welcher Schneider's Griechisches Lexikon ganz erschöpft zu seyn scheint, diese Sprache aber nicht auf die übrigen drei Ordnungen der Kryptogamen auf analoge Weise ausgedehnt wird, entsteht eine formelle Ungleichheit des Werkes, welche uns den Fingerzeig giebt, dass des Verfassers Lieblingskinder die Flechten sind. Indem er aber auf der einen Seite die Wissenschaft von dem überflüssigen Ballaste der Flechten-Genera reinigt und viele Worte verbannt, also vereinfacht, bringt er auf der andern Seite auf die litterarische Börse neue Papiere, d. h. eine neue Kunstsprache, welche zwar noch nicht *al pari* stehen, aber doch, so bringt es leider die *amabilis scientia* mit sich, von den litterarischen Capitalisten mit Verlust von Capital und Zinsen, d. h. von theurer Zeit, aufgekauft werden müssen. In seinem Flechtenwerke stunden die neuen Termine zu jedermanns etwaigen Gebrauche da; nun aber, da es keine andere brauchbare kryptogamische Flora von Deutschland giebt, ist man genöthigt, mit des Verfassers Terminis sich bekannt zu machen. Ich bedaure zum Voraus Dr. Bischoff in Heidelberg; er wird auch diese Kunstwörter zusammenhäufen müssen. Wo in aller Welt sollte das hinaus, wenn jeder Botaniker anfangen wollte, die seitherige Terminologie, sey sie auch in einzelnen Theilen recht herzlich überflüssig und schlecht, auszukehren und die Diagnosen in Griechische Gewänder einzuhüllen; man sieht ihnen die Mode unseres Jahrhunderts doch an; der antike Schnitt fehlt. Es ist gar kein Grund einzusehen, warum der Verfasser die von Acharius angenommenen Ausdrücke verwarf, dafür neue annahm; er konnte die Methode des Acharius verlassen, ohne seinen Terminis Valet zu sagen. Es ist eine seltsame Eigenschaft vieler Schriftsteller, von andern nichts anzunehmen und ihnen oft nur in etwas zu folgen in der Eitelkeit. Auf pag. 285 giebt zwar der Verfasser die hauptsächlichsten seiner Termini an, allein viele

Digitized by Google

epitheta bleiben unerklärt und müssen aus des Verfassers Flechtenwerk aufgesucht werden, worüber sich der Verleger desselben am wenigsten beklagen wird. *Blastema* ist = *thallus*; *cymatium* = *apothecium* u. s. f. Ueberdiess will ich den Lesern dieser Zeitschrift, damit sie immer mehr Freude an der wortreichen Blumengöttin bekommen möchten, noch einige Kunstausdrücke hersetzen: *gonidium, chloro- et chrysogonidium, homeomericus, hyalo- et leptodermatinus, homo-, hetero- et leioplacinus, speiremadochium, hypophloeodes, epiphloeodes, tephrophaenus, merogonidium, thamnium, melanotropus, phaeotropus* (auch andere Farben), *entoblastematicus, hypoblastetinus, anablastema, dendriostelidium, scyphostelidium, podostelidium, physocymatophorus, cocciomorphus* u. s. f. — Doch wir wenden uns von den Worten weg.

Bei genauer Betrachtung dieser Flora ergiebt sich, dass der Verfasser selbst gesehen hat. Doch bemerkt man leicht, dass zwischen der Bearbeitung der 4 Classen bedeutende Unterschiede stattfinden. Die Farrn, Leber- und Laubmoose sind kürzer behandelt als die Flechten, auf welche der Verfasser die grösste Sorgfalt verwendet hat. Es mag hier freilich mancher Prioritätsstreit mit unterlaufen, den W. mit Meyer hatte! — Der Verfasser hat bei seinem Buche den Namen Cryptogamia beibehalten, allein dieser Name war dem Verfasser nicht das Signal, die XXIV. Linn. Classe nach früherer Linnéischer Art zu behandeln; im Gegentheil lässt sich nicht verkennen, dass der Verfasser ein treuer Anhänger der natürlichen Methode ist.

Er charakterisirt die Linnéische Classe in ihren Ordnungen nach den Grundsätzen dieser Methode. Bei Farrn, Leber- und Laubmoosen sind die Charakteristiken der Unterabtheilungen, Gattungen und Arten mässig gross ausgefallen; bei den Flechten erhält Alles eine ungemeine Ausdehnung und

Digitized by Google

selbst die Varietäten werden mit vielen Zeilen bedacht. Es wäre dies Alles gut, wenn das ganze Buch nach dem einen oder dem andern Maassstabe ausgearbeitet worden wäre; allein diess ist es aber nicht und daraus entsteht, wie oben gesagt, jene formelle Ungleichheit, welche zur Annahme veranlasst, der Verfasser hätte die Farrn und Moose mit weniger Liebe studirt, als die Lichenen. Die Synonyme sind genau angegeben, Autores genug citirt und auf Abbildung verwiesen; die Standorte sind meist bestimmt angeführt, doch z. B. bei mehreren seltenen Farrn höchst oberflächlich mit dem beliebten „*in Germania australi*“ abgefertigt, zuweilen ein Standort auch nur auf ein „*dicitur*“ hin angenommen. Man sieht, dass der Verfasser vielfache Unterstützung genoss und selbst sehr viel sammelte.

Bei *Salvinia* finde ich der *S. Sprengelii* nicht erwähnt; es ist eine deutsche, öfters verwechselte Pflanze. *Polypodium calcareum Smith* ist als Art beibehalten, wiewohl es als solche oft angefochten wird und das, was der Verfasser sagt, zum Anfechten ferneren Grund giebt: *Aspidium Braunii Spenner* wird vermisst. Obgleich mit *A. aculeatum* verwandt, ist es doch sehr davon verschieden. Sprengel erkannte es als Art, vergass es aber in das System aufzunehmen. Wallroth kannte Spenner's Flora nicht, sonst würde er aufmerksam geworden seyn. Bei näherer Untersuchung findet sich *Aspidium Braunii* gewiss auch noch an andern Orten. *Asplenium septentr.* ist zu *Blechnum* gewandert, *Pteris crispa* zu *Struthiopteris*. Dass *Botrychium rutaceum* zu *B. Lunaria* gehöre, davon habe ich mich auch durch viele Uebergänge belehrt. Der Farrn sind im Ganzen 69. *Ricciella Braun*, von Lindenberg angenommen, ist eingegangen, eben so *Fimbriaria Nees.* Die 81 Jungermannia-Arten sind in viele Abtheilungen und Unterabtheilungen gebracht. Lindenberg's Werk konnte nicht mehr benutzt

Digitized by Google

werden. *J. Hoffmanni*, *J. Gypsophila*, *J. cylindrica*, *lycopodioides* sind neue Arten. Unter den Laubmoosen finden sich, was man erwarten durfte, viele Arten von Herrn Bruch in Zweybrücken; die nach diesem berühmten Mooskenner benannte *Bruchia vogesiaca Nestler* und *Mougeot* ist zwar in Deutschland noch nicht gefunden worden, der Verfasser hat sie später aber doch von ihrem einzigen Fundort her, dem Hohneck in den Vogesen aufgenommen. (Ref. konnte ihrer im Jahr 1824 leider nicht habhaft werden, da im August daselbst noch Schnee lag, welcher *Bruchia* und *Sibbaldia* bedeckte). *Encalypta clausa*, *Bartramia chrysocoma*, *Bryum umbrosum v. gypsophilum* sind neue Arten. Die genannte *Bartramia* hat Ref. auch in Westphalen auf Sandsteinfelsen bei Lasphe gefunden und für *B. pomiformis* gehalten, bis er Wallroth's Flora bekam. (Es ist auch *Bart. pomif. Brid.* aber nicht *Swarz*). Der Lebermoose sind, mit den im Anhange beigefügten, 112, der Laubmoose aber 550. Von der *Lunalaria* ist nur in einer Note bei *Grimaldia* die Rede. Sie kommt um Karlsruhe vor, nach Dr. A. Braun. —

Die Flechten, deren Zahl sich hier auf 348 beläuft, werden mit dem in des Verf. Naturgeschichte der Flechten aufgestellten Genus *Thrombium* eröffnet. Dieses ist aus mehreren andern Gattungen zusammengefügt, enthält Arten von *Collema*, *Calicinia* u. s. f. anderer Autoren. Eine grosse Menge Reductionen kommen hier vor, wie die angegebene Artenzahl schon beweist und wovon uns schon das Genus *Thrombium* ein Beispiel liefert. Das ist aber Alles nichts gegen *Endocarpon verrucosum Wallr.* Da wollen die Verschmelzungen gar kein Ende nehmen. Diese Art wird, um ein Beispiel zu geben, in 2 Formen, *pyrenophorae* und *blastematicae*, abgetheilt, jede dieser Formen wieder in eine Menge Unterformen: *Porina pertusa*, *Por. leioplaca Floerke*, *Por. leioplaca Ach.*, *Por. fallax Pers.*, *Por. xanthostigma Sommerf.*,

Digitized by Google

Por coronata Ach, Variolaria communis et amara, Var: Flotoviana, Isidium coccodes et leucoteum, Lichen argenus, Isidium phymatodes. Am Ende dieser Reductionen vindicirt sich Wallroth die Priorität derselben vor Meyer. Von *Cenomyce*-Arten (unter *Patellaria* stehend) finden sich 27 Arten mit vielen Formen. Versteht Ref. den Verf. recht, so hält dieser manche Arten doch nur wieder für Formen. Es geht hier wie bei manchen artenreichen Gattungen der Phanerogame, wo aus Subtilitätskrämerey eine Menge Arten geschaffen wurden, die so constant sind, dass wenn eine Art aus der grossen Reihe der Arten herausgenommen und als Form einer andern Art beigegeben wird, die ganze Summe der Arten in nichts zerfällt. Ich werde ewig auf das Capitel der Speciesmacherey zurückkommen, ich werde es stets für einen der Natur angethanen Zwang erklären, der Bücher halber Species aufzustellen und sich keck genug auf Culturversuche zu stützen, auf Cultur, von der Linné sagte, sie schaffe so viel Varietäten, als sie zurückführe. Bei den Flechten mache Einer Culturversuche! Allein Ausreden wirds doch hier geben! — Gerade bei den Flechten lässt sich eine Analogie mit der Thierwelt beinahe mit Bestimmtheit nachweisen und diese Analogie hat uns den Speciesballast gebracht; es sind die sogenannten Bildungshemmungen (nicht Hemmungsbildungen, wie es in manchen vergleichenden anatomischen und physiologischen Schriften fälschlich heisst), es ist das Stehenbleiben auf einer früheren Bildungsstuffe. Manches Flechtenexemplar bildet seine Theile nur bis auf diesen oder jenen Punkt, oder es bleiben manche Theile in der Entwicklung zurück, oder es entwickeln sich andere excessiv. Wir nennen derlei Dinge in der Thierwelt Missgeburten, es fällt uns aber der kühne Gedanke nicht bei, sie für Arten zu erklären. Bei den Pflanzen wird kein Anstand genommen, diess zu thun.

Digitized by Google

Doch wir verlassen dies Capitel und unsern Verfasser, der seinen Prioritätsstreit mit Meyer ausfechten mag. Entspricht diese Flora auch nicht allen gerechten Ansprüchen (allen kann sie es ja ohnehin nicht!), so wollen wir doch nicht säumen, dem Verfasser unsern Dank zu sagen für sein Bestreben, die Kryptogamenflora Deutschlands doch wieder zu einigem Ansehen zu bringen. Mit Bestimmtheit erwartet aber Ref., dass der Verf. seinen Lesern das Studium der Algen und Schwämme nicht abermals mit einer Baskirenhorde neuer Namen vergällen wird. Um mich eines Gleichnisses zu bedienen: ein wahres deutsches Sprichwort sagt, jedermann müsste im Jahr sieben Pfund D.... essen; — niemand lässt sich dadurch vom Essen abhalten, aber auch nicht von der Reinlichkeit, wenn sie ihm Bedürfniss ist. Die Wissenschaft hat auch (siebenfachen) Kehrigt, aber wer nur das Ausputzen treibt, wird am Ende seines Lebens so weit als am Anfange seyn, mit wenig Zufriedenheit auf die Vergangenheit zurückschauen, es sey denn, dass er die Abgeschmacktheit besässe, die Geschichte seines wissenschaftlichen Lebens für die Geschichte der Wissenschaft zu halten.

Dr. Griesselich.

Digitized by Google

Populäre Botanik, oder fassliche Anleitung zur Kenntniss der Gewächse u. s. f. Zum Gebrauch und Selbstunterricht der Erwachsenen und der Jugend u. s. f. von M. G. F. Hochstetter, Prof. am K. Hauptschullehrerseminar und zweiter Stadtpfarrer zu Esslingen u. s. w. 2 Theile, mit 3 schwarzen und 25 sorgfältig gemalten Tafeln und Linné's Bildniss. Stuttgart bei F. L. Löfflund und Sohn. 1831.

Der Verfasser erklärt sich in der Vorrede über den Zweck seiner Arbeit und über den Weg, den er dabei eingeschlagen hat. Populäre Darstellungen wissenschaftlicher Gegenstände sind immer mit Schwierigkeiten verknüpft, der Verf. sieht das selbst ein und bittet deshalb bei seinem Versuche um Nachsicht. Es ist nicht in Zweifel zu ziehen, dass die populären Darstellungen wirklich von grossem Nutzen sind; darüber bin ich und jeder mit dem Verf. einverstanden. Die Schwierigkeit besteht nur darin, den Wendepunkt zu bestimmen, wo die strenge Form der Wissenschaft aufhört und die populäre Darstellung anfängt, ohne der Wahrheit Eintrag zu thun. Die Thatsachen, die Gesetze und Lehrsätze bleiben immer dieselben, ich mag sie dem vortragen, der sich dem strengen Fachstudium oder dem, der sich nur allgemeinen Betrachtungen eines wissenschaftlichen Zweiges widmet. Der Unterschied wird also nur in der Sprache liegen können, deren ich mich bedienen muss, um Individuen in der Botanik zu unterrichten, die auf der einen Seite wenig oder gar keine Vorkenntnisse haben, auf der andern Seite nicht in das Ganze der Wissenschaft eindringen wollen. Der oberste Grundsatz muss bei populären Darstellungen strengwissenschaftlicher Gegenstände seyn: dass die Wahrheit der Popularität nicht zum Opfer gebracht werde. Bedenken

wir die Möglichkeit, dass gar eine solche populäre Botanik einem jungen Manne, einem Knaben, der Freude und Anlage hat, Veranlassung gäbe, weiter zu dringen und sich dem Studium ganz zu widmen, so könnte er, wäre in dem Buche jener erste Grundsatz nicht befolgt, in Verlegenheit gerathen, er müsste Unwahres lernen, um es später gegen Wahres zu vertauschen.

Wir gehen zu einer Generalübersicht des Hochstetterschen Werkes über. — Auf einigen 60 Seiten wird vorgetragen eine „Einleitung, welche zur Pflanzenkunde aufmuntert, Rath ertheilt und das Allgemeine der Gewächskunde in Kürze enthält.“ Diese Einleitung zerfällt in mehrere Unterabtheilungen, deren erste eine „Einleitung zur nähern Kenntniss der Pflanzenwelt“ bildet — populär-poetische Worte. Dann folgt ein „Rath, wie man es anfangen müsse, um schnelle Fortschritte in der Pflanzenkunde zu machen, nebst Bemerkungen über den Plan des Buches.“ — Unter der Ueberschrift „Natur, Entwicklung und Wachsthum der Pflanzen“ spricht der Verf. vorerst vom Unterschied zwischen Thier und Pflanze, und nennt Pflanzen „organische Körper ohne willkührliche Bewegung.“ Warum denn auch hier nichts Positives? Ist diese Definition etwas anders, als: eine Pflanze ist kein Thier? — Die Stoffe, aus welchen der Pflanzenkörper zusammengesetzt ist, und solche, welche durch den Lebensprocess der Pflanze erzeugt werden, zählt der Verf. recht vollständig auf, so weit es für seinen Zweck passt. — Die Abtheilung „Unterscheidung und Benennung der einzelnen Theile der Pflanzen“ bringt nun vorerst die Theile der phänogamischen Pflanzen. Nach der Reihe handelt der Verf. ab: 1) Blüthe, 2) Blüthenstand, 3) Frucht, 4) Stengel, 5) Blätter, 6) Wurzel. Wohl nur das konnte den Verf. bestimmen, mit der Blüthe, einem Vereine vieler Theile anzufangen, dass sie dem Laien gewöhnlich das

Digitized by Google

Auffallendste an der Pflanze ist. Ob dieser Grund, als aller wissenschaftlichen Haltbarkeit entbehrend, populär zu nennen seyn dürfte, mag dahin gestellt seyn. Vom Einfachen zum Zusammengesetzten, vom Leichtfasslicheren zum Verwickelteren überzugehen, ist ja gerade bei populären Darstellungen zweiter Grundsatz.

Mehrmals stellt der Verf. seine Angaben in noch nicht ausgemachten Dingen mit einer Sicherheit hin, die keinen Zweifel mehr andeutet; er nennt jede grüne Blüthenhülle, wenn sie allein ist, ohne weiteres einen Kelch, wenn sie petaloïdisch aussieht (Lilien), eine Corolle. Manchmal ist der Verf. dagegen im Populären auf Kosten der wahren Darstellung zu weit gegangen; er spricht noch vom allgemeinen Kelche bei den Syngenesisten; die Nectarien sind in dem Buche noch eine buntscheckige Jacke, wie zu Linné's Zeit, er sagt: eine Blume könne auch unmittelbar aus der Wurzel kommen; die Blumen ständen bei *Lamium album* im Kreise um den Stengel; man könne alle Gewächse in nackt- und bedecktsamige eintheilen; eine so gänzlich unstatthafte unwahre und verwerfliche Eintheilung, dass die Eintheilung der Menschen in Schneider und Nichtschneider noch viel besser ist, weil sie doch eine Wahrheit enthält; der Stengel fehle bei manchen Pflanzen ganz, und dann kämen Blüthen und Blätter aus der Wurzel; bei der Wurzel ist alles durcheinander, Zwiebel, Knollen, die verschiedenen Rhizome stehen friedlich nebeneinander u. s. f. Wann wird man sich einmal von dergleichen Dingen lossagen können und ferner nicht mehr raisonniren: was in der Erde ist, ist Wurzel; was über ihr, Stengel u. dergl. Mag der Laie lachen, wenn ich ihm beweise, dass, was er für eine Wurzel halte, ein Stengel sey; mag er auch verwundernd anschauen, wenn ich ihm hundert Dinge anders erklären und benennen muss, als sie im gemeinen Leben erklärt und benannt werden. Auch dem, der sich nur aus Lieb-

haberey oder um sich einige Kenntnisse Behufs seiner anderweitigen Beschäftigung zu erwerben, mit der Botanik befasst, muss man keine falsche Begriffe mitgeben, und ihm unter dem Titel von populären Ansichten Dinge sagen, die selbst in das Abc der Wissenschaft nicht mehr passen.

Die verschiedenen Theile der Kryptogamen behandelt der Verf. nur sehr kurz; darin kann ihm nicht unrecht gegeben werden, so wie vorzüglich zu loben ist, dass der Verf. seine Leser nicht mit Terminologie misshandelt hat. — Das Linnéische System ist ausführlich abgehandelt, dabei auf die natürlichen Familien kurz hingewiesen, ohne jedoch anzugeben, worin eigentlich diese Methode bestehe und wodurch sie sich von Linné's System zu ihrem Vortheil unterscheide. Auf den Zusammenhang und die Einheit hätte der Verf. hinweisen sollen, deren Aufgabe ja eben die natürliche Methode ist. Bei der sehr zu lobenden Offenheit, womit der Verf. seine Leser von den Ausnahmen des Linnéischen Systems unterhält, wäre eine kurze Erörterung der natürlichen Methode, so rudimentirt dieselbe auch noch seyn mag, an Platz gewesen. „Häufig sind indessen solche Abweichungen nicht," sagt der Verf., „und deswegen kann auch der Anfänger nur selten dadurch in Verlegenheit kommen," (wahrscheinlich ist das Wort „nicht" im ersten Satze auszustreichen und im zweiten statt „selten, oft" zu lesen); „vielmehr erlangt er nach und nach diejenige nähere Kenntniss vieler Arten und Gattungen, wornach er im Stande ist, die nahe Verwandtschaft einer Art, die er zum erstenmal zu Gesichte bekommt, mit andern schon bekannten Arten oft auf den ersten Blick zu erkennen." Das ist aber die natürliche Methode, die den Menschen angeboren ist; nicht durch das Linnéische System erlangt man diese Kenntniss von der wahren Verwandtschaft, vielmehr ist ja eben dieses System ein die Verwandtschaften zerreissendes einestheils, ein seinen eigenen Grundsätzen zuwiderlaufendes anderntheils

Digitized by Google

da, wo es die Verwandtschaften ungewisser lässt. Ich bin nicht blind gegen das, was am Linnéischen System gut ist; allein ich halte es nur so weit für gut, als es sich in der That auch für gut bewährt. Wer weiss, welche Veränderungen der treffliche Schwede an seinem System gemacht hätte, wenn er jetzt nach fast 100 Jahren seine Mängel sähe?! — Von den Gattungen, Arten, Abarten und Spielarten sagt der Verf. das gewöhnlich Uebliche.

Hierauf folgt nun eine Aufzählung der Pflanzen nach des Verf. Plan in 4 Gärten.

I. Garten. Beschreibung der in Deutschland am häufigsten vorkommenden wildwachsenden Pflanzen (S. 68 — 547). Der Verf. hat hierbei vorzüglich Würtemberg im Auge gehabt.

1. Abtheilung: Holzgewächse. A. deutsche Bäume, B. Sträucher, C. Halbsträucher.

2. Abtheilung: krautartige Gewächse. Diese sind nach Linné's System aufgezählt.

3. Abtheilung: grasartige Gewächse. A. ächte. B. Scheingräser.
   a. Binsenartige.
   b. Simsenartige.
   c. Kolbengräser.

4. Abtheilung: kryptogamische Gewächse. (Nach der gewöhnlichen Eintheilung).

5. Abtheilung: die deutschen Giftpflanzen.

II. Garten. Beschreibung der in Deutschland am häufigsten gezogenen Culturpflanzen (S. 548 — 698).

1. Abtheilung: Bäume und Sträucher. A. Obstfrüchte. B. Zierpflanzen.

2. Abtheilung: krautartige Culturgewächse.
   a. Küchenkräuter, die zur Nahrung dienen.
   b. — —, die als Gewürze und Theepflanzen nützlich sind.

Digitized by Google

c. Oelkräuter.
d. Farbkräuter.
e. Futterkräuter.
f. Andere ökonomische Kräuter.
g. Zierkräuter.

3. Abtheilung: Getraidearten.

III. Garten. Beschreibung der merkwürdigsten Gewächse der fremden Länder und Erdstriche (S. 699 — 808).

1. Abtheil.: grasartige Gewächse.

2. Abtheil.: krautartige Gewächse.

3. Abtheil.: Bäume und Sträucher.

Man sieht also, dass hier keine systematische Eintheilung durchaus befolgt ist, sondern dass vieles grösstentheils nach gewissen Voraussetzungen bearbeitet ist, die man bei dem Leser als bekannt annimmt; namentlich ist das bei der zweiten Abtheilung des zweiten Gartens der Fall, wo der Verf. die Section: „andere ökonomische Kräuter,“ auf eine wirklich praktische Art hätte darlegen sollen; in der gegebenen Form ist sie ein Fremdling.

Der Verf. hielt sich in seinen Aufzählungen der Pflanzen streng an Linné; Gattungen und Arten sind fast alle Linnéisch; von den Untersuchungen, Sichtungen und wirklichen Verbesserungen späterer Botaniker ist kaum etwas zu finden. Ob der Verf. hieran gut gethan hat, muss ich bezweifeln; was die neuere Zeit Besseres brachte, konnte der Verf. wohl seinen Lesern geben, ohne dem brauchbaren Alten den Abschied zu geben. Wenn deshalb der verehrte Verf. in der Vorrede sagt: „bei populären Darstellungen seyen weniger die neuesten wissenschaftlichen Forschungen und Systeme zu berücksichtigen, als vielmehr diejenige Form der Wissenschaft, die schon lange Bestand und Geltung gehabt hat,“ so ist er ganz unvermeidlich in jene Einseitigkeit gefallen, welche nur in dem Alten Heil erblickt. Daher ist es denn eben gekommen, dass der allgemeine Theil so ausserordentlich mager, unvollständig und

Digitized by Google

der jetzigen Wissenschaft gar nicht angemessen ausgefallen ist. Als wenn unser Zeitalter nicht auch Populäres darbiete! Als wenn dem Leser nicht interessant gewesen wäre, etwas Gedrängtes über den Saftlauf, über die Befruchtung, über das Zurückführen der vielen Pflanzenorgane auf Grundorgane u. s. w. zu erfahren. Ich bin nicht der Meinung, dass, was eben diesen allgemeinen Theil betrifft, der Verf. mit dem Vorhalten seines Planes einer populären Darstellung ausreichen wird. Dagegen glaube ich, dass der praktische Theil, die Anweisung zur Kenntniss vaterländischer Pflanzen u. s. w. enthaltend, vollkommene Anerkennung verdient und seinen Zweck gut erfüllen wird. Manche Inconvenienzen sind freilich unvermeidlich, wozu namentlich Wiederholungen gehören.

Bei den Gattungen giebt der Verfasser zuerst den Charakter an; er hält sich hierbei ebenfalls an eine strenge Form der Darstellung; die Linnéische Classe wird jedesmal beigefügt und in dem Eingange zu dem Genus überhaupt noch manche Bemerkung gegeben, welche dem Kreise der Leser, für die das Buch bestimmt ist, entsprechen. Diese Art der Darstellung ist wohl ganz gut und gerathen zu nennen. Bei Gattungen und Arten giebt der Verf. den deutschen und den lateinischen Namen an, eben so bei den Arten; hier ist eine kurze deutsche Diagnose beigefügt, die jedoch manchmal etwas vollkommner seyn könnte. Die Benutzung des Holzes und anderer Pflanzentheile zu chemischen und andern Zwecken versäumt der Verf. nicht mit Sorgfalt anzugeben. Dann ist er auch mit sonstigen Bemerkungen nicht karg, die dem Plane des Buches entsprechen und die dem jüngeren Leser zugleich eine angenehme belehrende Lektüre geben.

Einige Bemerkungen erlaubt sich Ref. noch. Bei den Palmen sagt der Verfasser, „alle hätten einen einfachen Kamm, der sich niemals in Aeste theile;“ es giebt aber bekanntlich ästige Palmen, z. B. der Doum von Theben (*Hyphaene coria-*

Digitized by Google

ria). *Rhus Coriaria* soll hin und wieder bei uns häufig angebaut werden. So viel Ref. weiss, ist dieser Baum sehr empfindlich gegen unser Klima und wird nur in Orangerietöpfen gezogen. Was man in botanischen Gärten oftmals für *Rhus Coriaria* ausgiebt, ist *Rhus glabrum*, — von *Rh. Coriaria* sehr verschieden. Bei *Nicotiana* heisst es, die daraus bereiteten Arzneymittel würden durch andere Mittel völlig ersetzt und man bediene sich derselben höchstens nur in ausserordentlichen Fällen. Das erstere ist gegen alle Grundsätze einer gesunden Therapie, wollten dergleichen Aussprüche angewendet werden, dann fahre ganz wohl du irrendes Schifflein Medicin! Das Andere ist aber unrichtig, denn der Taback wird allerdings angewendet, ohne dass die Aerzte gerade jene Fälle abwarteten. Zwar wenn man will, so ist jeder Fall in der Heilkunst ausserordentlich, weil er nie in denselben Erscheinungen wiederkehrt.

Cinchona floribunda steht unter den ächten Fieberrinden, da doch erwiesen ist, dass diese Pflanze zu *Exostema*, einer in mehrfacher Hinsicht von *Cinchona* ganz verschiedenen Gattung, gehört. Ueberhaupt scheinen dem Verf. einige neuere Berichtigungen der pharmaceutischen Botanik unbekannt geblieben zu seyn.

Die Getraidearten hat der Verfasser sorgfältig behandelt und auch die Varietäten u. s. w. angegeben. — Wir können dem Verfasser nicht ganz durch sein Werk folgen, ohne zu weitläuftig zu werden.

Der 2te Theil des Werkes ist bedeutend kleiner und enthält zuerst einen Blüthenkalender, d. h. einen „Wegweiser in den verschiedenen Monaten des Jahres, um die in denselben blühenden Gewächse, die am häufigsten in Deutschland wild sich finden, schnell und leicht kennen zu lernen.“ Dieser Kalender sind 5; für die Bäume, die grösseren Sträucher, die kleinern Sträucher und die krautartigen Gewächse, die äch-

Digitized by Google

ten und die Scheingräser. Bei den beiden erstern ist die Einrichtung des Kalenders ganz einfach; es sind der kleinen Rubriken eben so viele als der Monate; sie enthalten nur die Namen der in den Monaten blühenden Gewächse. Bei den Kräutern reichte das nicht aus; der Verfasser machte daher vorerst 3 grosse Gruppen: Frühling, Sommer, Herbst; davon theilte er ab nach der Blüthenfarbe, dann nach den Standorten. — Die Namen der Pflanzen sind nur deutsch aufgeführt, die Seitenzahl beigesetzt, wo man dann weiter nachsuchen muss; ob der Name der wirklich gesuchte sey; neben der Seitenzahl stehen noch die Zahlen der Arten, die im Buche aufgeführt sind, und neben diesen Zahlen zu beiden Seiten öfters ein oder mehrere Sternchen, zum Zeichen, dass die Pflanze bald einen Monat früher oder auch einen später blühe. Wesentliche Erleichterung scheint durch diesen Kalender nicht bedingt zu werden. Viel besser ist offenbar der Schlüssel der Gattung, auf den viele Sorgfalt angewendet ist. Er ist nach Linné's System entworfen und in 4 Rubriken abgetheilt: Kelch, Blumenkrone, Frucht, Namen der Gattung. Dann folgt ein vollständiges deutsches und ein lateinisches Register der Gattungen und Arten. — Die drei schwarzen Tafeln scheinen eher ein Abdruck aus des Tragus Werk zu seyn; die gemalten sind meist aus Sturm, manchmal gar zu klein, so dass aller Habitus verloren geht. Die von dem Verfasser versprochene Uebersicht der natürlichen Familien vermisse ich. — In seinem Kreise wird das Buch, was sich auch durch Wohlfeilheit empfiehlt, ohne Zweifel Nutzen schaffen, mehr noch, wenn bei einer späteren Auflage der Verfasser die nöthigen Verbesserungen machen wird.

Dr. Griesselich.

Digitized by Google

ANNALEN
DER
PHARMACIE.

Band II.

Eine Vereinigung

des	und	des
Archivs des Apotheker-Vereins im nördlichen Teutschland. B. XLI.		*Magazins für Pharmacie und Experimentalkritik. B. XXXVIII.*

Herausgegeben

von

Rudolph Brandes, Ph. Lorenz Geiger
und
Justus Liebig.

Lemgo und Heidelberg,
im Verlage
der Meyerschen Hof-Buchhandlung
und
der Winterschen Universitäts-Buchhandlung
1832.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des II. Bandes.

Erstes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Seite

Ueber die Bereitung des Platinmohrs; von J. W. Döbereiner 1

Ueber die Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren; von E. Mitscherlich 5

Ueber den Wasserstoffschwefel (hydrothionige Säure); von Thenard 11

Bemerkungen zur vorhergehenden Abhandlung 19

Ueber die färbenden Substanzen des Krapps; von Gaultier de Claubry und J. Persoz in Paris. (Eingesandt von den H. H. Verfassern) 20

Ueber die Zusammensetzung einiger weinsteinsauren Salze; vom Professor Dr. F. Ph. Dulk in Königsberg 39

Ueber die Zusammensetzung des Brechweinsteins; von Rudolph Brandes und Chr. Wardenburg 71

Ueber die Zersetzung der Blausäure und der Cyanverbindungen in Ammoniak und Ameisensäure; von J. Pelouze 84

Ueber Krystalle, die im Cubebenöl sich gebildet hatten; von Dr. C. Müller, Apotheker in Aachen 90

Mittheilungen aus dem Gebiete der Experimentalchemie; von Friedrich Nölle, derzeit in Minden 92

Ueber Knochenkohle 96

Zweite Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Die Behandlung der Vergiftung mittelst Blausäure; von Alph. Devergie. (Aus dem *Dictionaire de medicine et de chirurgie pratique* 1831, Artikel: *Cyanure*, mitgetheilt von Dr. Rolffs, Kreis-Physikus zu Mühlheim am Rhein) 98

Bestandtheile der Nasensteine 102

Bestandtheile eines Gallensteins, welcher die Gallenblase eines Menschen gänzlich angefüllt hatte 103

Digitized by Google

Seite

Resultate vergleichender Untersuchungen von Lungen- und Lebersteinen, bei einem und demselben Pferde gefunden 103

Zusammensetzung einiger Harnsteine von Ratten 104

Ueber die Existenz einer fetten Materie in den Harnsteinen; von E. Barruel 105

Analyse von Harngries und Harnsteine eines und desselben Kranken; von Guerenger 107

Abhandlung über den Wachtelweizen (*la Rougette*) *Melampyrum arvense L.*; von D. M. B. Gaspard 108

Chlorkalk 122

Aqua Binelli 122

Gewöhnliche Behandlung der Cholera in Warschau . . . 122

Pillen mit kohlensaurem Eisen 123

Mixtur des Dr. Gendrin gegen Bleikolik 124

Schwefelsäure-Limonade, als Präservativ gegen Bleikoliken 124

Dritte Abtheilung.

Pharmakognosie.

Verfälschtes Opium; von Fr. Fischer in Luxemburg . . 124

Literarische Anzeigen 127

Zweites Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber den stündlichen Gang des Barometers und Thermometers im Jahre 1828 zu Salzuflen im Fürstenthum Lippe-Detmold; von Rudolph Brandes und Wilhelm Brandes 129

Stündliche Beobachtungen am Barometer zu Salzuflen, angestellt im Jahr 1828. Januar bis December . . . 145—192

Mittel der Beobachtungen aus den stündlichen Barometerständen zu Salzuflen im Jahr 1828 . . . . 193—196

Künstliche Nebelbildung durch sehr schwache Temperaturverminderung der mit permanent elastischen Flüssigkeiten vermischten unbeständigen Gase; von J. W. Döbereiner 218

Einfluss der Adhäsion auf das Kochen des Wassers; von H. Buff 220

Digitized by Google

Seite

Ueber die Darstellung von künstlich krystallisirten kohlensaurem Kalk und über zwei Verbindungen dieses Salzes mit Wasser; von Pelouze 228

Darstellung des Inulin 236

Stahl 237

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Ueber Mate oder Paraguay-Thee; von J. Virey 238

Die Zimmtgärten bei Colombo auf Ceylon 241

Ein Beitrag zur Pflanzen-Uhr 242

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Ueber die Wirkung des basisch salpetersauren Wismuthoxydes auf den thierischen Organismus 243

Ueber die Wirkungen des basischen salpetersauren Wismuthoxydes und des Zinkoxydes auf den gesunden menschlichen Körper . , ... 247

Literarische Anzeige 252

Drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Beiträge zur Kenntniss des Bienenwachses; von Carl Ettling 253

Ueber das Narkotin; von Robiquet 267

Ueber neue im Opium gefundene Materie 272

Nähere Bestimmungen über einige Eigenschaften des Narkotins; von R. Brandes 274

Ueber die Rinde der Granatwurzel in chemischer und medicinischer Beziehung und über das Granatin; von Latour de Trie 297

Ueber die isomerischen Körper 304

Chemische Analyse des Sauerbrunnens und der Salzquelle zu Cronenberg; von W. Jung, Provisor der Herzogl. Amtsapotheke zu Hochheim 317

Notiz über die Wirkung der Oxalsäure auf den Zucker; von J. W. Döbereiner 338

Digitized by Google

Seite

Tabelle über das specifische Gewicht der Auflösungen von Zucker in Wasser in Gewichts-Procenten; vom Mechanikus Niemann in Alfeld 340

Vulpulin, ein eigenthümlicher Stoff in *Lichen vulpinus L.* (*Parmelia vulpina Ach.*, *Cornicularia vulpina Dec.*); von Bebert 342

Notiz über Bildung von rauchender Schwefelsäure und Essigsäurehydrat, mit Hülfe des Platinmohrs und über Runge's electrische Kette; von J. W. Döbereiner . 343

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Pharmacognostische Notizen; von Guibourt 344

Sibirischer Thee 355

Nachrichten des Herrn Raffles von dem Upas-Baum . . 356

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Ueber die Wirkung des Alauns; von J. L. F. Rolff's, praktischem Arzte und Königl. Kreis-Physikus zu Mühlheim am Rhein 357

Ueber das Elaterin oder das Princip des Elateriums und seine Wirkungen; von J. D. Morrus 266

Vierte Abtheilung.

Literatur.

Untersuchungen über die mittlere Zeit der Blüthenentwickelung mehrerer, vorzüglich in der Flora Deutschlands einheimischen Pflanzen in der Gegend von Tübingen u. s. w. von Fr. Joseph Beck aus Wangen 369

Anzeige über das pharmaceutische Institut in Jena 373

Literarische Anzeigen 374

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

II. Bandes erstes Heft.

Erste Abtheilung.
Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber die Bereitung des Platinmohrs;

von

J. W. Döbereiner.

Man macht in der neuesten Zeit von meiner Essigduftlampe so häufigen Gebrauch, dass ich das Verlangen nach dem dazu erforderlichen Platinmohr nicht mehr befriedigen kann, und ich wünsche daher, dass Pharmaceuten oder Fabrikanten chemischer Produkte geneigt seyn möchten, dieses Präparat im Grossen darzustellen und solches in den Handel zu bringen. An Absatz desselben wird es nicht fehlen, denn es dient nicht blos als Reagens auf Alkohol und zur Säurung des letztern im Kleinen, sondern auch zur Erzeugung der reinsten Essigsäure im Grossen durch Oxydation des Alkohols nach der Methode, welche ich in meiner Ausgabe von Bucholz's Theorie und Praxis und in Schweigger-Seidel's Jahrbuche für Chemie und Physik Jahrg. 1831. Heft 11. S. 363 ff. beschrieben habe.

Der Platinmohr selbst ist bekanntlich nichts anders als

Digitized by Google

höchst fein zertheiltes metallisches Platin, gewonnen durch Reduction der Oxyde oder Chloride desselben auf nassem Wege. Es giebt drei sichere Methoden ihn zu bereiten: nach der einen, zuerst von Edmund Davy angegebenen, wird eine Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol vermischt, und das Gemisch so lange digerirt, bis alles aufgelöste Platinoxyd reducirt und ausgeschieden ist; nach der andern von Liebig erfundenen, wird eine heisse Auflösung von Platinchlorür in concentrirter Kalilauge nach und nach mit kleinen Portionen Weingeist vermischt, so lange, bis kein Aufbrausen mehr erfolgt und bis das aufgelöste Chlorür vollkommen zersetzt und das Platin als Mohr gefällt ist; nach der dritten Methode endlich, welche von mir erfunden worden, wird Platinkaliumchlorid mit einer Auflösung von Kalihydrat und Weingeist (oder Zucker) in Berührung gesetzt und das Ganze so lange am Lichte stehen gelassen, bis das sämmtliche Platinsalz in Mohr verwandelt ist.

Die letzte (3te) Methode der Bereitung des Platinmohrs ist, nach meiner wiederholt geprüften Erfahrung, die einfachste und wohlfeilste, und fordert keine besondere Geschicklichkeit des Laboranten. Ich nehme auf 4 Theile Platinsalz, d. h. Platinkaliumchlorid (welches bekanntlich auf die Art bereitet wird, dass man zu einer concentrirten Auflösung von Platinchlorid so lange eine gesättigte Auflösung von Kaliumchlorid mischt, bis kein Niederschlag mehr gebildet wird) 3 Theile geschmolzenes Aetzkali (Kalihydrat), löse dieses in 12 bis 18 Theilen schwachen Branntweins auf, erhitze die Auflösung fast bis zum Sieden, setze diese dann in einem weiten Glasgefässe mit dem Platinsalz in Berührung, und lasse das Ganze unter öfterem Umrühren an einem von der Sonne beleuchteten warmen Orte etwa acht Tage oder so lange stehen, bis alles in dem Platinsalze enthaltene Metall zu Mohr reducirt ist und beim Umrühren des schwarzen Niederschlags keine Luftbla-

Digitized by Google

sen mehr durch die überstehende Flüssigkeit aufsteigen. Die *vollständige* Zersetzung und Reduction des Platinsalzes ist bedingt durch einen Ueberschuss von Aetzkali; hört die Flüssigkeit nach einiger Zeit auf alkalisch zu reagiren, was immer der Fall ist, wenn man ein mit vielen fremdartigen Salzen verunreinigtes Kali anwendet, so muss dieselbe durch einen neuen Zusatz von Aetzkali wieder geschärft werden. Der fertige Mohr wird von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, dann erst mit gewöhnlichem, hierauf mit essigsaurem und zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen und endlich auf Druckpapier getrocknet. In diesem Processe tritt das mit Platin verbundene Chlor an die metallische Grundlage des Kalis und der Sauerstoff des letztern an den Alkohol, wodurch dieser, d. h. ein Theil desselben, in Essigsäure verwandelt wird. Die Resultate dieser Reaction sind also reducirtes Platin (Platinmohr), Chlorkalium und essigsaures Kali ($2\,Pl\,K\,Cl^3 +$ $5KO + \overset{2}{C}\overset{6}{H}\overset{2}{O}$ (Alkohol) $= 2\,Pl + 6KCl + (KO + \bar{A}$ (oder $\overset{2}{C}\overset{3}{H}\overset{3}{O}$) $+ 3HO$. Behandelt man das in *möglichst grossen Octaedern krystallisirte* Platinkaliumchlorid auf die angezeigte Art mit einer alkoholhaltigen Kaliauflösung, so gewinnt man ein Präparat von so ausserordentlicher Zündkraft, dass man dasselbe nicht ohne Gefahr zur Säurung des Alkohols, sondern blos zum Entzünden des mit Alkohol befeuchteten Feuerschwamms anwenden kann. Die Ursache davon ist der äusserst lockere oder poröse Zustand, in welchem der Platinmohr durch die Reduction des krystallisirten Salzes erhalten wird.

Eine noch vortheilhaftere und leichtere Methode der Reduction des Platins auf nassem Wege, als eben beschrieben ist, habe ich so eben ausgemittelt. Sie besteht darin, dass man Platinchlorid mit einer Auflösung von kohlensäuerlichem Na-

Digitized by Google

tron in Ueberschuss vermischt, der Mischung ein wenig Zukker zusetzt und dieselbe dann im Wasserbade bis zu + 100 Cels. erhitzt, so lange, bis alles aufgelöste Platin zu Mohr reducirt ist, was in einem Zeitraum von etwa $\frac{1}{4}$, höchstens $\frac{1}{2}$ Stunde geschieht. Man kann auf 16 Theile trocknes Platinchlorid 40 bis 48 Theile krystallisirtes kohlensäuerliches Natron und 3 bis 4 Theile Zucker nehmen. Ich gebe die Auflösung dieser drei Substanzen in einen Glaskolben, setze diesen in dem Kessel des Wasserbades auf einen Strohkranz, umgebe ihn hierauf mit Wasser und erhitze dieses bis zum Sieden. So wie das Sieden des Wassers beginnt, sieht man den Inhalt des Kolbens anfangs trübe, dann dunkelbraun und bald darauf schwarz werden, Ich lasse, wenn diese Veränderung eingetreten ist, das Wasser noch etwa 6 — 10 Minuten lang sieden, und setze dabei den Inhalt des Kolbens in kreisende Bewegung, damit der Platinmohr sich nicht an der innern Fläche des Kolbens festsetze, sondern schwimmend erhalten werde. Man nimmt dann den Kolben aus dem Bade und lässt den Inhalt desselben kalt werden. Der Mohr fällt schnell zu Boden und kann von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgiessen derselben leicht getrennt werden, worauf er mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird.

Der auf diese Art gewonnene Platinmohr ist so zündend wie der nach E. Davy's Methode bereitete, und eignet sich ganz vorzüglich zur schnellen Säurung des Alkohols. Was in dem Processe seines Hervorgehens aus dem Zucker wurde, d. h. die Reduction des Platins bedingt, weiss ich noch nicht, ich werde aber dieses gelegentlich zu erforschen suchen. — Bei einigen analytischen Arbeiten wird man vielleicht von dieser Methode, das Platin aus seiner Verbindung mit Chlor zu scheiden, Gebrauch machen können. Diese Scheidung gelingt aber nur dann, wenn die Platinauflösung frei von Salpetersäure ist; bei Gegenwart der letztern muss man statt des Zuk-

Digitized by Google

kers Alkohol als Reductionsmittel anwenden. — Die goldsauren Alkalien, d. h. Mischungen aus Goldchlorid und Auflösungen von kohlensäuerlichen fixen Alkalien werden vom Zucker schon bei gelinder Hitze und weit schneller als das mit kohlensaurem Natron vermischte Platinchlorid zersetzt, wogegen Iridchlorid unter gleichen Umständen nicht reducirt werden konnte, woran jedoch vielleicht nur ein von mir übersehener Umstand Schuld seyn mag.

Ueber die Mangansäure, Uebermangansäure, Ueberchlorsäure und die Salze dieser Säuren;

von

E. Mitscherlich.

(Auszug einer Abhandlung, die in der Akademie der Wissenschaften zu Berlin vorgelesen wurde).

Nach einer kurzen Einleitung, die das Geschichtliche über Bildung der Mangansäure und Uebermangansäure berührt, beschreibt Mitscherlich die Darstellungsarten beider, früher noch nicht unterschiedenen und nicht genau bekannten Oxydationsstuffen des Mangans.

Bildung und Darstellung des mangansauren Kalis.

Man erhält dieses Salz, wenn gleiche Theile Kali und Manganhyperoxyd geglüht werden. Glüht man die Masse unter Luftzutritt, so wird Sauerstoff absorbirt, wie schon Edwards und Chevillot bewiesen haben; glüht man aber das Gemenge bei Ausschluss der Luft, so bildet sich ebenfalls Mangansäure, aber hier auf Kosten eines Theils Manganhyperoxyds, welches hierdurch partiell desoxydirt wird. Uebergiesst man die geglühte Masse mit Wasser, so erhält man,

Digitized by Google

neben mangansaurem Kali, eine Lösung von kohlensaurem und ätzendem Kali. Der braune Rückstand, welcher beim Behandeln der grünen Verbindung mit Wasser ungelöst bleibt, besteht aus Manganoxydhydrat (Manganhyperoxydulhydrat) und Manganhyperoxydhydrat.

Um mangansaures Kali rein und krystallisirt zu erhalten, giesst man die klare, vor dem Luftzutritt wohl zu verwahrende, grün gefärbte Flüssigkeit von dem braunen Rückstande ab, und verdampft sie unter der Glocke der Luftpumpe mittelst Schwefelsäure; man erhält so schöne grün gefärbte Krystalle von mangansaurem Kali, welche von dem etwa mit krystallisirten Kalihydrat und kohlensaurem Kali getrennt und auf trocknen Thonsteinen oder Ziegelstücken getrocknet werden. Papier und alle übrige organischen Körper dürfen nicht damit in Berührung kommen. Die Krystalle sind mit den Krystallen von einfach schwefelsaurem Kali isomorph. Das Salz ist sehr leicht zerlegbar.

Zur Analyse dieses Salzes behandelte M. dasselbe mit Salpetersäure oder Schwefelsäure, wobei die Mangansäure in Sauerstoffgas und Manganhyperoxydhydrat zerfällt; das sich dabei entwickelnde Sauerstoffgas fing er über Quecksilber auf.

0,9705 Grm. mangansaures Kali gaben, mit diluiter Salpetersäure übergossen und so lange gekocht bis die Flüssigkeit völlig farblos war, 58,9 C.C. trocknes Sauerstoffgas, welches dem Gewicht nach 0,0844 Gr. beträgt, also wurden durch Salpetersäure aus 100 Theilen mangansaurem Kalis 8,7 Sauerstoff entwickelt.

1,204 Gr. mangansaures Kali gaben, mit Chlorwasserstoffsäure zerlegt und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, 0,459 Gr. geglühtes Manganoxydoxydul, und nachdem die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand geglüht worden, 0,882 Gr. Chlorkalium. Auf 100 mangansaures Kali berechnet, beträgt das Kali also 46,34 Gr. und das Manganoxydoxydul 38,12 Gr.

Digitized by Google

Diese 38,12 Gr. Manganoxydoxydul entsprechen 44,30 Gr. Mangansuperoxyd, worin 15,95 Gr. Sauerstoff enthalten sind. Der Sauerstoff also, welcher durch die Salpetersäure entwikkelt wurde, beträgt nahe die Hälfte von dem des ausgeschiedenen Mangansuperoxyds. In 46,34 Gr. Kali sind 7,85 Gr. Sauerstoff enthalten, also die Hälfte von dem des Mangansuperoxyds und $\frac{1}{3}$ von dem der Mangansäure, berechnet man darnach die Zusammensetzung des mangansauren Kalis genauer, so besteht es in 100 Theilen aus

47,37 Kali,

52,63 Mangansäure.

Die Mangansäure besteht demnach aus 1 M. G. Mangan und 3 M. G. Sauerstoff, und ist folglich genau in demselben Verhältniss wie die Schwefelsäure zusammengesetzt.

Das bei der Zerlegung des mangansauren Kalis mit Salpetersäure erhaltene Manganhyperoxydhydrat ist ein intensiv braunes Pulver, vermittelst Schwefelsäure erhalten aber fast schwarz. Mitscherlich fand es zusammengesetzt aus gleichen M. G. Manganhyperoxyd und Wasser.

Mittelst mangansauren Kali lassen sich, wegen seiner leichten Zerlegbarkeit, keine andere mangansaure Salze darstellen. Das Natronsalz, auf ähnliche Weise wie das Kalisalz erhalten, ist zu leicht löslich, als dass es durch Krystallisation von ätzendem und kohlensaurem Natron getrennt werden kann.

Mangansaurer Baryt bildet sich beim Schmelzen von salpetersaurem Baryt mit Manganhyperoxyd, oder beim Zusammenbringen von übermangansaurer Barytlösung mit Barytwasser, wo das Salz in einem damit zur Hälfte angefüllten Glase an der Oberfläche in grünen Krystallen anschiesst, die in Wasser unlöslich sind.

Digitized by Google

Bildung und Darstellung der Uebermangansäure und übermangansaurer Salze.

Löst man mangansaures Kali in Aetzkalilauge auf, so bleibt es unverändert und beim Verdampfen der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe erhält man wieder Krystalle von mangansaurem Kali und Kalihydrat. Löst man dagegen das mangansaure Kali in Wasser auf, so zerlegt es sich, ein brauner krystallinischer Niederschlag fällt nieder, der eine Verbindung von Manganhyperoxyd mit Kali zu seyn scheint, durch Waschen mit Wasser kann man ihn das Kali entziehen, und es bleibt Manganhyperoxydhydrat zurück. Die Auflösung hat eine intensiv rothe Farbe. Beim Verdampfen bis zum Krystallhäutchen und Abgiessen der klaren Flüssigkeit vom etwa entstandenen Bodensatz in eine erwärmte Schale, erhält man beim Erkalten schöne intensiv roth gefärbte Krystalle.

Eine ähnliche Veränderung erleidet die grüne Auflösung von mangansaurem Kali an der Luft, wobei sie Kohlensäure anzieht und unter Ablagerung eines Niederschlags roth wird. Daher man auch beim Verdampfen der freies Kali haltenden Auflösung an der Luft, Gemenge von mangansaurem Kali und den rothen Krystallen erhalten kann.

Löst man die rothe Verbindung in einer Kalilösung auf und verdampft unter der Glocke der Luftpumpe, so erhält man wieder rothe Krystalle und nur ein sehr kleiner Theil zersetzt sich dabei. Eine verdünnte Auflösung der rothen Verbindung verwandelt sich aber bei einem Zusatz von Kali in der Kälte allmählig, erhitzt schneller, in grünes mangansaures Kali; die Auflösung muss aber so verdünnt seyn, dass die Flüssigkeit das freiwerdende Sauerstoffgas absorbirt. Geschieht die Zerlegung allmählig, so bemerkt man die bekannte Farbenveränderung, welche die Lösung des mineralischen Chamäleons auszeichnet.

Digitized by Google

Hiebei nimmt ein Theil der Mangansäure, auf Kosten eines andern Theils Mangansäure, noch mehr Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine andere Säure, die M. Uebermangansäure nennt, wobei sich wiederum Manganhyperoxyd abscheidet. Edwards und Chevillot glaubten früher, dass diese Farbenveränderung von der Bildung eines basischen oder neutralen Salzes abhange, was M. als unrichtig erkannte.

Das übermangansaure Kali ist mit dem über(oxydirt)chlorsaurem Kali isomorph. Die Kernform ist die gerade rhombische Säule. Es ist nur wenig in Wasser löslich.

Mitscherlich zerlegte es mit Salpetersäure wie das mangansaure Kali; es entwickelt sich nämlich auch hier Sauerstoff und Manganhyperoxydhydrat fällt nieder.

1 Grm. übermangansaures Kali gab mit Salpetersäure übergossen und bis zur vollständigen Zerlegung der Säure erwärmt, 105,9 C. C. trocknes Sauerstoffgas, also dem Gewichte nach 0,1518 Gr. Sauerstoff; das Manganhyperoxydhydrat gab geglüht 0,4785 Gr. Manganoxydoxydul, welches aus 0,348 Gr. Manganmetall und 0,1305 Gr. Sauerstoff besteht, 0,348 Gr. Manganmetall nehmen 0,196 Gr. Sauerstoff auf, um Mangansuperoxyd zu bilden, nun verhält sich 0,196 : 0,1518 = 4 : 3,1; so dass also die Uebermangansäure 7 M. G. Sauerstoff auf 2 M. G. Metall enthält. Nach einem andern Versuch gab ½ Gr. übermangansaures Kali 0,0525 Gr. Sauerstoffgas; bei einem dritten gaben 2,000 Gr. übermangansaures Kali 0,985 Gr. Manganoxydoxydul, welche 1,420 Gr. Mangansäure entsprechen, und 1,295 Gr. salpetersaures Kali, welches 0,6027 Kali enthält. Darnach enthalten 100 Theile übermangansaures Kali 71,00 Uebermangansäure, worin 35,2 Sauerstoff enthalten sind und 30,135 Kali, worin 5,1 Sauerstoff enthalten sind. Es verhält sich also der Sauerstoff des Kali zu dem der Säure in diesem Versuch wie 1 : 6,9, woraus also folgt, dass das genaue Ver-

hältniss wie 1 : 7 ist. Die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis darnach in 100 Theilen berechnet, giebt

60,53 Uebermangansäure,

29,47 Kali.

Die Uebermangansäure ist also ganz in demselben Verhältniss zusammengesetzt wie die über(oxydirte) Chlorsäure.

Mitscherlich stellte mehrere übermangansaure Salze dar. Wegen der schweren Löslichkeit des übermangansauren Kalis und der leichten Löslichkeit der meisten übrigen übermangansauren Salze in Wasser lassen sich dieselben nicht leicht durch doppelte Affinität mit demselben erhalten; nur das übermangansaure Silberoxyd macht eine Ausnahme, welches weit schwerer löslich ist und sich leicht durch doppelte Affinität mittelst salpetersaurem Silberoxyd und übermangansaurem Kali darstellen lässt. Vermittelst dieses Salzes und den Chlormetallen (salzsauren Salzen) lassen sich aber die übrigen übermangansauren Salze mit Leichtigkeit darstellen, ausgenommen die mit Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul, welche sich auf Kosten der Säure höher oxydiren. Bei Bereitung dieser Salze ist vorzüglich zu beachten, dass man alle Berührung mit organischen Körpern vermeide, schon durch blosses Filtriren durch Papier werden sie zerlegt.

Es gelang M. im Sommer nicht, die Uebermangansäure, durch Zerlegung der übermangansauren Barytlösung mittelst Schwefelsäure erhalten, durch Verdampfen zu concentriren, indem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 30 — 40° R. aber sehr schnell, in Sauerstoffgas und Manganhyperoxydhydrat zerlegte. Sie ist zum Theil noch leichter zerleglich als das oxydirte Wasser, vegetabilische und animalische Pigmente werden augenblicklich davon gebleicht, dasselbe geschieht nur im geringerem Grade durch übermangansaure Salze.

Uebermangansaures Ammoniak lässt sich ohne

Veränderung abdampfen und wieder auflösen, versetzt man aber irgend ein übermangansaures Salz mit überschüssigem Ammoniak, so entwickelt sich sogleich Stickstoff, Ammoniak und die Säure werden zerlegt. Was man bisher für Mangansäure, mangansaures Kali und mangansauren Baryt (als rothe Verbindung) angesehen hat, ist demnach Uebermangansäure und deren Verbindungen.

Mitscherlich zerlegte auch noch das über(oxydirt)-chlorsaure Kali und bestätigte die Richtigkeit der Analyse vom Grafen von Stadion, dass nämlich die Ueberchlorsäure eine Verbindung von 1 M. G. Chlor und 7 M. G. Sauerstoff ist. Alle überchlorsauren Salze sind mit den übermangansauren isomorph; sie zeigen auch viele Aehnlichkeit mit den übermangansauren Salzen in ihrem chemischen Verhalten.

Der Verfasser schliesst diese interessante Abhandlung mit Reflexionen über den Zusammenhang der Krystallformen und der chemischen Zusammensetzung der Körper, welche wir in der Originalabhandlung, die in Poggendorff's Annalen erscheinen wird, nachzulesen bitten.

Ueber den Wasserstoffschwefel (hydrothionige Säure);

von

Thenard.

Nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds, eines in der Hinsicht so merkwürdigen Körpers, dass er sich durch viele Körper zersetzen lässt, die sich mit seinen Bestandtheilen nicht verbinden, war es leicht vorauszusehen, dass sich mit ihm eine neue Klasse von Verbindungen eröffnen würde, die bis dahin unbekannt waren.

Ich werde jetzt zu beweisen suchen, dass diese Ansicht

durch das Experiment sich zu realisiren anfängt. Das Beispiel, welches mir als Beweis dienen wird, findet sich in dem Wasserstoffschwefel in einem Grade, welcher nichts zu wünschen übrig lässt und welcher auch die Ungläubigsten überzeugen muss.

Der Wasserstoffschwefel, welcher zuerst von Scheele entdeckt und von Berthollet darauf untersucht wurde, ist eine Flüssigkeit, über welche nur wenige Beobachtungen gemacht worden sind.

Man weiss nur, dass er gelblich, schwerer wie Wasser und darin unauflöslich, sein Geruch unangenehm ist; dass er sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst zersetzt und bei höherer noch schneller; dass die alkalischen Schwefelverbindungen ebenfalls eine Zersetzung hervorbringen; dass hingegen die Säuren diese Zersetzbarkeit vermindern und ihm eine grössere Haltbarkeit geben; dass man ihn zuletzt bereitet, indem man eine höhere Schweflungsstuffe des Kalis in verdünnte Schwefelsäure, und nicht umgekehrt die Säure in das Schwefelmetall giesst.

Ich werde jetzt die Eigenschaften dieses Körpers beschreiben, ohne Beziehung auf das, was darüber gesagt worden ist.

Der Wasserstoffschwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur immer flüssig, seine Farbe ist gelb und zuweilen ins Grünlichbraune. Auf die Zunge gebracht bleicht er sie, nach Art des Wasserstoffhyperoxydes, und verursacht eine unerträglich brennende Empfindung. Er zerstört die Farbe von Lackmus; dieser Erfolg zeigt sich augenblicklich, wenn blaues Lackmuspapier in die saure Flüssigkeit getaucht wird, in welcher man das aufgelöste Schwefelmetall gegossen hat und in der der Wasserstoffschwefel schwimmt.

Seine Consistenz ist verschieden, er ist bald leichtflüssig so wie ein flüchtiges, bald schwerflüssig wie ein fettes Oel;

Digitized by Google

diess hängt, wie es scheint, von der grösseren oder geringeren Quantität Schwefel ab, die er enthält und welche veränderlich ist.

Sein specifisches Gewicht ist ebenfalls abweichend, bei einem nicht sehr flüssigen Wasserstoffschwefel war es 1,769. Sein Geruch ist eigenthümlich und unangenehm; er zeigt sich besonders stark in dem Augenblick, wo der Wasserstoffschwefel gebildet und wo die Flüssigkeit, die darüber steht, davon abgegossen wird, in diesem Fall greift er schmerzhaft die Augen an, wahrscheinlich rührt diess von der grossen Menge Schwefelwasserstoff her, die er alsdann enthält. Bei 20° C. unter dem Gefrierpunkte bleibt er flüssig. Bei 100° zersetzt er sich leicht, die Zersetzung scheint selbst bei 60 bis 70° schon vor sich zu gehen.

In allen Fällen verwandelt sich diese Flüssigkeit in Schwefelwasserstoffgas und in rückbleibenden Schwefel.

Wenn man ihn im reinen Zustande sich selbst überlässt, so verändert er sich nach und nach, er lässt von Zeit zu Zeit einige Gasblasen entweichen und zuletzt bleibt blosser Schwefel zurück, der anfangs weich ist, nach einiger Zeit aber in festen Zustand übergeht.

Die Luft hat auf diesen Körper unter den gewöhnlichen Umständen keinen Einfluss, bei Annäherung eines Lichtes entzündet er sich; sehr fein zertheilte Kohle bringt in dem Wasserstoffschwefel eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff hervor.

Platin, Gold, Rhodium und mehrere andere Metalle in Pulverform verursachen ebenfalls eine Gasentwicklung, dass sie sich hierbei mit Schwefel verbinden scheint nicht wahrscheinlich. Viele Oxyde besitzen ebenfalls diese Eigenschaft. Einige besitzen sie bis zu dem Grade, dass ein lebhaftes Aufbrausen statt findet.

Diese sind z. B. der Braunstein, die Magnesia und Kieselerde, vorzüglich Baryt, Strontian, Kalk, Kali und

Digitized by Google

Natron im gepulvertem Zustande. Aber was noch viel ungewöhnlicher erscheinen muss, ist der Umstand, dass Kali oder Natron in Auflösung dieselben Erscheinungen hervorbringen. Die Entwicklung von Gas ist so gross, dass die Flüssigkeit zu kochen scheint.

Ganz ähnliche Resultate erhält man mit Ammoniak.

Ich musste darauf geleitet werden, die Wirkung von Oxyden, die ihren Sauerstoff leicht fahren lassen, auf diesen Körper zu versuchen; sie werden reducirt, es bildet sich Wasser und es entsteht eine Feuererscheinung. So verhält sich wenigstens Silber- und Goldoxyd. Die Schwefelmetalle bieten, so wie die erwähnten Körper, ebenfalls Erscheinungen dar, welche der Aufmerksamkeit würdig sind. Alle streben den Wasserstoffschwefel zu zersetzen und Schwefelwasserstoff zu entbinden. Das Aufbrausen ist sehr bemerkbar bei dem Schwefelblei, sehr lebhaft bei dem Kermes und Goldschwefel, und noch lebhafter mit pulverförmigen alkalischen Schwefelmetallen. Was noch merkwürdiger ist, so ist diese Entwicklung gleichfalls stark, wenn man die höheren alkalischen Schweflungsstuffen im aufgelösten Zustande damit zusammenbringt.

Der Zucker, die Stärke, die Fleischfaser wirken ebenfalls auf diesen Körper. Die Wirkung ist langsam, immer ist sie mit thierischen Stoffen bemerkbarer als mit vegetabilischen, und man ist im Stande, mit den ersteren so viel Gas zu erhalten, dass man es sammlen und durch Alkalien prüfen kann.

Wasser löst vom Wasserstoffschwefel, wenn er damit geschüttelt wird, nur wenig auf. Ohne Zweifel wird er dadurch zersetzt, denn es nimmt Schwefelwasserstoff auf und wird trübe und milchig.

Es ist wahrscheinlich, dass der Alkohol auf dieselbe Art darauf einwirkt.

Digitized by Google

Was den Schwefeläther betrifft, so löst er ihn zuerst auf, er lässt aber bald eine Menge Krystalle in weissen Nadeln fallen, die bei ihrem schnellen Trocknen an der Luft eine gelbe Farbe annehmen und reiner Schwefel zu seyn scheinen. Was hier vorgeht? diess werde ich später (nicht, d. R.) untersuchen und sagen. Endlich geben diesem Körper die Säuren, weit entfernt ihn zu zersetzen, ihm im Gegentheil mehr Beständigkeit, sie haben mithin eine Wirkung, welche der von Kohle, von Metallen, Oxyden und Schwefelmetallen ganz entgegengesetzt ist.

Der reine Wasserstoffschwefel zersetzt sich nach Art des Wasserstoffhyperoxyds. In Berührung mit einer sauren Flüssigkeit verhält er sich lange Zeit unverändert; die Wirkung des Braunsteins, der ihn leicht zersetzt, hört unter dem Einfluss der Säuren völlig auf.

Obgleich die Darstellung des Wasserstoffschwefels wohl bekannt ist, so musste sie demohngeachtet für mich ein Gegenstand eines neuen Studiums und neuer Versuche werden. Obgleich man in Wahrheit weiss, dass, um den Wasserstoffschwefel zu bereiten, man das Schwefelmetall in einen Ueberschuss von Säure giessen muss und nicht umgekehrt die Säure in das Schwefelmetall, so war man doch weit entfernt davon, die Ursache zu kennen; man glaubte, dass das Schwefelmetall sich des Schwefelwasserstoffs bemächtigte; diess ist aber nicht der Fall: es ist das Schwefelmetall, welches den Wasserstoffschwefel zersetzt, indem sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Schwefel niederfällt.

Alle höheren Schwefelungsstuffen der Alkalimetalle können zu seiner Bereitung benutzt werden. Ich wende vorzugsweise die Kalkschwefelleber an, die man durch Kochen von Schwefel mit Kalkmilch erhält, und gewöhnliche Salzsäure, welche mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist.

Digitized by Google

Die Säure ist in einem grossen Trichter enthalten, dessen Spitze mit einem Korkstopfen verschlossen ist; die Schwefelleber wird alsdann nach und nach hinzugesetzt, indem man Sorge trägt, die Flüssigkeit beständig umzurühren; man sieht sehr bald den Wasserstoffschwefel in der Flüssigkeit sich zu Boden setzen. Derjenige, welcher sich zuerst abscheidet, ist flüssiger als der zuletzt sich bildende. Nichts ist leichter als diese Produkte für sich zu sammeln.

Bei dieser Bereitungsart scheidet sich Schwefel ab, ohne dass sich bemerkbar Schwefelwasserstoff entwickelt. Ich habe mich davon überzeugt, indem ich die Darstellung in einer tubulirten Retorte vornahm, deren Hals durch ein gekrümmtes Rohr mit einer Glasröhre in Verbindung stand, die mit Quecksilber gefüllt war.

Da nun in der Schwefelleber 4 Atome Schwefel und 1 Atom Schwefelwasserstoff mit 4 Atomen Alkali vereinigt sind, so sollte man glauben, dass in dem Wasserstoffschwefel wenigstens diese Quantität Schwefelwasserstoff enthalten sey. Diess ist aber nicht der Fall, zum wenigsten habe ich bei allen angestellten Analysen mehr als 4 Atome Schwefel auf 1 Atom Schwefelwasserstoff erhalten. Ich habe mir vorgenommen, die Ursache davon auszumitteln, welche, wie ich vermuthe, der unterschwefligen Säure zuzuschreiben ist, die den Schwefelwasserstoff theilweise zersetzen dürfte. Vielleicht gelingt es mir, einen Doppeltschwefelwasserstoff darzustellen. Ich halte es sogar für möglich, dass der die Augen schmerzhaft angreifende Geruch diesem Körper angehört.

Es scheint mir aber bewiesen zu seyn, dass die Zusammensetzung des Wasserstoffschwefels variirt, und dass die Säure, die zu seiner Darstellung dient, keinen Bestandtheil davon ausmacht.

Der erste, den ich untersuchte, schien mir aus 8 Atomen Schwefel und 1 Atom Schwefelwasserstoff zu bestehen, ein

Digitized by Google

anderer von grösserer Flüssigkeit schien nur 6 At. Schwefel zu enthalten.

Um diese Resultate zu erhalten, habe ich zuerst versucht, in einer Glasröhre ein bekanntes Gewicht Wasserstoffschwefel zu erhitzen, und das Gas über Quecksilber aufzufangen. Die Analyse ist leicht zu bewerkstelligen. Die Gasentwicklung hat man in seiner Hand und der Schwefel bleibt zurück, man mag es aber anfangen wie man will, so wird immer ein Theil der Flüssigkeit mitgenommen, so dass die Gewichte des rückbleibenden Schwefels und des Gases zusammengenommen dem Gewichte der angewandten Flüssigkeit nicht ganz entsprechen.

Diese Unannehmlichkeit hat mich veranlasst, diese Art der Analyse zu verlassen.

Ich habe eine andere angenommen, die alle Genauigkeit, welche man wünschen kann, vereinigt. Sie besteht darin, den Wasserstoffschwefel in ein Glasküigelchen zu geben und zu wiegen, dieses in eine graduirte Glasröhre zu bringen, die mit Quecksilber gefüllt ist, und die Röhre an dem oberen Theil, wo das Kügelchen sich hinbegeben hat, zu erhitzen. Das Kügelchen platzt und die Zersetzung ist einige Zeit darauf beendigt. Man hat nichts mehr zu thun als das Gas zu messen, sein Gewicht zu bestimmen und durch Abziehen desselben vom Gewichte des angewandten Wasserstoffschwefels den Schwefel zu erschliessen.

Die einzige Vorsicht, welche man nothwendig hat, ist, die inneren Oberflächen des Glasküigelchens mit schwach saurem Wasser zu benetzen. Diesen Kunstgriff muss man auch bei der Bestimmung seines specifischen Gewichtes anwenden. Mit Hülfe dieses Mittels bleibt er unverändert. Wenn er hingegen rein ist, so entwickeln sich von Zeit zu Zeit Glasblasen, und die damit vorzunehmenden Versuche werden

schwierig und ungenau; ich brauche nicht zu bemerken, dass es nöthig ist, die sehr geringe Menge Flüssigkeit in Rechnung zu bringen, die man zugesetzt hat.

Dieses sind die hauptsächlichsten Beobachtungen, welche ich bis jetzt über den Wasserstoffschwefel gemacht habe, sie beweisen, wie ich glaube, auf eine überzeugende Art, was ich in dem Anfange dieser Abhandlung vorausgeschickt habe, dass sein Verhalten nämlich in allen Stücken mit dem des Wasserstoffhyperoxyds übereinstimmt.

Alle Erscheinungen lassen sich in beiden Fällen voraussehen, eine einzige scheint bei dem ersten Anblick eine Ausnahme zu machen, dies ist diejenige, welche von der Wirkung der Alkalien auf den Wasserstoffschwefel abhängt.

Aber es ist dennoch leicht der Beweis zu führen, dass diese so wie die andern einem und dem nämlichen Gesetze folgen.

In der That bringt der Wasserstoffschwefel mit den Auflösungen von Kali und Natron eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff hervor, diese Entwicklung ist aber nur eine secundaire. Es bildet sich zuerst ein Schwefelmetall, und dieses ist es eigentlich, welches die Zersetzung hervorbringt. Wenn auch das Alkali im Ueberschuss vorhanden wäre, so würde nichtsdestoweniger Gasentwicklung erfolgen, denn die Berührung ist nicht unmittelbar, indem der Wasserstoffschwefel im Wasser nicht auflöslich ist, demzufolge würde derselbe sich höchstens in kleinere Massen zertheilen, welche der zersetzenden Wirkung des gebildeten Schwefelmetalls unterliegen würden.

Man wird ohne Zweifel noch andere Substanzen entdekken, welche die Gruppe der Körper erweitern werden, die bis jetzt von dem Wasserstoffhyperoxyd und dem Wasserstoffschwefel gebildet werden.

Es wäre nicht ohne Interesse, zu versuchen, ob das Jod,

Digitized by Google

Brom, Chlor, Fluor, Selen, welche in ihren Eigenschaften dem Sauerstoff noch näher als der Schwefel stehen, nicht fähig seyn werden, ähnliche Verbindungen zu bilden. Ich beschäftige mich mit diesen Untersuchungen und werde mich beeilen u. s. w. (*Annales de Ch. et de Phys. XLVIII.* 79).

Bemerkungen zur vorhergehenden Abhandlung.

Wir haben die Abhandlung Thenard's mit allem rhetorischem Schwulst und Bombast aufgenommen, womit er sie ausgestattet hat, in der Absicht, sie mit einigen Bemerkungen zu begleiten. Wenn diese auch gerade nicht diesen Gegenstand aufklären, so werden sie dennoch vermögend seyn, die Schlüsse, zu denen Thenard gelangt ist, in ein richtigeres Licht zu stellen.

Die Politik und das Geld, die beiden Todtengräber aller wahren Wissenschaft, haben die Chemie in Frankreich zu dem beklagenswerthen Verfall gebracht, in dem sie sich jetzt befindet.

Man muss die Einrichtung der dortigen Universitäten kennen, um diesen Verfall zu begreifen; er rührt davon her, dass einem jungen Manne in diesem Lande alle Gelegenheit benommen ist, sich für die Wissenschaften und für sich auszubilden. Denn da alle Vorlesungen auf den französischen Universitäten unentgeldlich gehalten werden, so wird es einem jungen Docenten durchaus unmöglich, sich neben den Professoren seinen Unterhalt zu erwerben. Den Zweck sich für das Lehrfach auszubilden, kann also dort ein junger Mann nicht haben.

Digitized by Google

Besitzt er Vermögen, so bietet ihm die Industrie unzählige Mittel an die Hand, es geltend zu machen. Ist er arm an Geld, aber reich an Kenntnissen, so kann er seines Unterhaltes wegen den vortheilhaften Anerbietungen von Fabrikanten nicht widerstehen, denn ohne dies würde er verdammt seyn, Zeitlebens am Hungertuche zu nagen, wenn er sich nicht an einem der Stellenvertheiler einen Beschützer zu verschaffen wüsste. Es ist die Industrie, welche grade die fähigsten Köpfe der Wissenschaft entzieht. Die Zeiten, wo Berthollet zu Arecueil einen Kreis von jungen eminenten Talenten um sich zu versammeln wusste, sind vorbei. Die Alten sind zu hohen Staatsämtern gelangt, die ihnen die Musse und Neigung zu wissenschaftlichen Arbeiten rauben müssen.

Man wird sich daraus, dass keiner der jüngeren französischen Chemiker sich ursprünglich für das Lehrfach bestimmt hat, die lückenhafte Ausbildung derselben erklären können.

Man betrachtet z. B. bei uns die Bekanntschaft mit den neueren Sprachen als etwas so wesentliches und natürliches für den Chemiker und den wissenschaftlichen Mann überhaupt, dass man gar nicht daran denkt, dass es anders seyn könnte.

In Frankreich ist aber diese Kenntniss etwas ganz Ungewöhnliches. Was das schlimmste ist, so werden sie in dieser Einseitigkeit, durch einen gränzenlos lächerlichen und für den wissenschaftlichen Mann unnatürlichen Hochmuth auf die Vorzüge und Vortrefflichkeit ihrer Nation bestärkt und erhalten. Nur die Chemiker aus der guten Zeit, Gay-Lussac, Dulong, Arago, sind im Stande, ausländische Aufsätze zu lesen. Daher kommt es nun, dass viele unserer Pharmaceuten von ächter wissenschaftlicher Ausbildung den jüngeren französischen Chemikern weit überlegen sind.

Demohngeachtet, entgegnet man mir, erscheinen in Frankreich nicht selten Arbeiten, welche Bewunderung ver-

Digitized by Google

dienen; allein die Triebfädern derselben sind ganz gemeine und der Wissenschaft ganz fremde.

Man muss sie sich immer zu zwei und zwei denken, die, an einem mit Seife bestrichenen Mastbaume heraufkletternd, die Spitze zu erreichen suchen, an der goldne Uhren u. s. w. befestigt sind. Sie wenden alle Mittel an, um sich gegenseitig daran zu verhindern, und suchen sich nach Möglichkeit den glatten Weg durch Sand und Asche, die sie um sich werfen, bequem zu machen.

Man muss sich denken, als ob zwei mit einem Würfel spielen; der die höchsten Zahlen wirft, ist der gewinnende Theil. Zwei sind Nebenbuhler um den Sessel, welcher bei der nächsten Vakanz in der Akademie, der Quelle aller einträglichen Stellen, frei wird; macht A. irgend eine Entdeckung, so sagt B., er habe ähnliches schon vor Jahren behauptet, allein A. irre sich in der Bedeutung; darauf entgegnet wieder A., dass er noch einen ganzen Wagen voll der wichtigsten Untersuchungen bei sich in der Tasche trage, dass die Isomerie so sehr in seinem Kram passe, dass ihn seine Landsleute, wenn sie wollten, als den eigentlichen und wahren Entdecker derselben betrachten könnten, ja dass sie sich als die natürlichste Folge von seinen Arbeiten, die nur auf dieses Ziel hingerichtet waren, wie jedermann sieht, sich hatte darstellen müssen. Jeder sucht von sich die höchste Meinung zu erwecken.

Es wird von keinem dieser Chemiker eine Arbeit in der wohlüberlegten Absicht unternommen, um einen noch dunkeln Punkt in der Wissenschaft, soweit seine Kräfte reichen, aufzuklären. Arbeiten, so wie die von Chevreuil ausgeführten, haben in diesem Lande nie die Anerkennung gefunden, die sie verdienen; es ist nichts übrig geblieben, als ein rastloses Haschen nach Effect, und wenn die Wissenschaft dabei etwas nützliches gewinnt, so sind sie nicht Schuld daran, denn dieses lag nicht in ihrem Plane.

Digitized by Google

Von ihrer Unbekanntschaft mit fremden Sprachen rührt auch ihre sonst unbegreifliche Unwissenheit her, mit welcher sie sich die ausländischen Entdeckungen aneignen und so gut französisch machen, dass man es doch keinen Diebstahl nennen kann.

Die Entdeckung der Fluoride von Unverdorben erfährt ein französischer Chemiker, in wenigen Tagen entdeckt er nach diesem Muster eine Menge analoger Verbindungen und macht sie schnell in der Art bekannt, dass dem eigentlichen Entdecker von der Ehre nichts übrig bleibt.

Derselbe Fall hat sich mit der Ansicht über die Natur der Flusssäure ereignet, was man als ein wahrhaft unglückliches Ereigniss für die Wissenschaft betrachten muss, denn der eigentliche Urheber der neuen Ansicht ist dadurch veranlasst worden, seine ferneren Untersuchungen einzustellen, die ohne den geringsten Zweifel noch zu den merkwürdigsten Resultaten hätten führen müssen.

Von diesem Gesichtspunkte aus muss man das Wiederauftreten Thenard's betrachten; die Politik hat ihn verlassen, er bedarf einer Folie, um in der öffentlichen Meinung wieder einen Schein von sich zu werfen und als solche wird von ihm die seit 15 Jahren der Politik und andern Interessen geopferte Wissenschaft betrachtet.

Die erste Abhandlung, welche seit dieser Zeit von ihm allein erschienen ist, handelte von der Ursache der Lichtentwicklung, die man bemerkt, wenn Sauerstoffgas oder Chlor schnell und stark zusammengepresst wird. In den deutschen Lehrsälen wird diese Erscheinung schon seit Jahren durch eine Verbrennung und Zersetzung des Oels erklärt.

Die zweite Arbeit ist die vorstehende, sie hat den Zweck, zu beweisen, dass der Wasserstoffschwefel in seinem Verhalten mit dem des Wasserstoffhyperoxydes genau übereinkommt. Das Verhalten des Wasserstoffhyperoxydes, des sogenannten

Digitized by Google

oxydirten Wassers gegen die verschiedenartigsten Körper, scheint in der That, auf den ersten Anblick, ungewöhnlich und eigenthümlich zu seyn.

Viele Metalle, Oxyde und Salze damit in Berührung gebracht, bringen nämlich die Zersetzung desselben zuwege, manche mit geringer Entwicklung des Sauerstoffs, andere mit sehr heftiger. Das Eigenthümliche dabei ist, dass die meisten dieser Körper sich mit dem freiwerdenden Sauerstoff oder mit dem Wasser nicht verbinden.

Von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, nennt Thenard das Wasserstoffhyperoxyd den Typus einer neuen Klasse von bis dahin ganz unbekannten Verbindungen.

Wir wollen es versuchen, uns von dieser Erscheinung nach dem jetzigen Standpunkte der Wissenschaft Rechenschaft zu geben; es ist zu diesem Zwecke aber nöthig, uns über das Wesen der Kraft, welche wir Verwandtschaft nennen, ein richtiges Bild zu verschaffen.

Vergleichen wir z. B. die Verwandtschaft mit der Schwerkraft, vergleichen wir sie, um nur irgend ein Maass zu haben, mit dem Druck einer Atmosphäre, oder was das nämliche ist, mit dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 28 Zoll Höhe, so ergiebt sich, dass die Kraft, welche die Verbindungen bedingt, jede andere mechanische Kraft unendlich übertrifft.

Schwefel, Arsenik, die Metalle verbinden sich mit Sauerstoff. Durch die Kraft, die zwischen diesen Körpern thätig ist, verliert der Sauerstoff seine Gasform, er wird fest, flüssig; diese Kraft ist ohnstreitig grösser, als das Bestreben des Sauerstoffs, seinen gasförmigen Zustand zu behaupten, grösser als seine Elasticität.

Wir wissen aber, dass, um ein Gas überhaupt und mithin auch das Sauerstoffgas um sein halbes Volum zu vermindern, um ein Maass auf ein halbes Maass zusammenzupressen, dazu

Digitized by Google

eine Kraft von zwei Atmosphären nöthig ist, dass, um ihn auf $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ auf $\frac{1}{100}$ seines gewöhnlichen Volums zusammenzupressen, dazu 3, 4 bis 100 Atmosphären angewandt werden müssen.

Untersuchen wir nun, bis zu welchem Grade die Verwandtschaft die Expansionskraft des Sauerstoffs übertrifft, so finden wir, indem wir die bekannten specifischen Gewichte einiger Sauerstoffverbindungen hierbei zum Grunde legen, dass in einem Volum Boraxsäure der Sauerstoff, der darin enthalten ist, auf $\frac{1}{900}$ seines ursprünglichen Volums zusammengepresst ist. Ferner dass

1 Vol. Schwefelsäure		820 Vol.	Sauerstoff	enthält
1 — Arseniksäure	. .	820 —	—	—
1 — Baryt	. . . . .	400 —	—	—
1 — Strontian	. . .	430 —	—	—
1 — Bleioxyd	. . . .	400 —	—	—
1 — Kalk	. . . . . .	600 —	—	—
1 — Magnesia	. . . .	630 —	—	—
1 — Wismuthoxyd	. .	600 —	—	—
1 — Zinnoxyd	. . .	1000 —	—	—
1 — Wasserstoffhyperoxyd		475 —	—	—

In dem Wasserstoffhyperoxyd wirkt also der Verwandtschaft des Wassers und des Sauerstoffs eine Kraft, nämlich die Expansionskraft des Sauerstoffs entgegen, die 475 mal grösser ist als der Druck der Luft. Das Streben der Theilchen eines Körpers, sich von einander zu entfernen, das Streben Gasform anzunehmen, die Expansionskraft, wirkt also im Allgemeinen der Verwandtschaft entgegen.

Viele Körper, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff nur schwach ist, gelingt es uns, durch den Kunstgriff leicht zu oxydiren, dass wir dazu andere Körper anwenden, z. B. Salpetersäure, in denen der Sauerstoff seine Elasticität schon verloren hat.

Digitized by Google

Bei Körpern von starker Verwandtschaft ist diese stets der Expansionskraft überwiegend. Bei Körpern, deren Verwandtschaft gering ist, wächst in demselben Grade das Bestreben der Bestandtheile, sich von einander zu trennen.

Man muss annehmen, und sein ganzes Verhalten beweisst es, dass in dem Wasserstoffhyperoxyde die Verwandtschaft des Sauerstoffs und sein Streben Gasform anzunehmen in der Art sich in Spannung erhalten, dass die geringste andere Kraft, von welcher Art sie auch sey, hinreicht, um das Gleichgewicht zwischen beiden aufzuheben und der Elasticität des Sauerstoffs das Uebergewicht zu geben.

Dies ist bei diesem Körper in dem Grade der Fall, dass schon der Wechsel der Temperatur und des Barometerstandes eine Losreissung des Sauerstoffs bewirkt; man nennt dies aber eine von selbst ohne äussere Ursachen erfolgende Zersetzung.

Unter den Kräften, welche die Verwandtschaft ferner aufzuheben streben, stehen die Wärme und die Electricität oben an.

Von der Wärme wissen wir, dass sie die Theilchen der Körper von einander zu entfernen strebt, und dass darin ihre Wirkung auf die Verbindung zweier Körper bedingt liegt.

Wir sehen ihre Verwandtschaft- aufhebende Wirkung ganz in die Augen fallend, z. B. an der Adhäsion, die nichts anders als ein schwacher Grad von Verwandtschaft ist. Wasser adhärirt, benetzt Metalle, Glas, Porzellan und andere Körper bei gewöhnlicher Temperatur; werden diese Körper aber heiss, glühend gemacht, so hört die Adhäsion und damit die Benetzung auf, das Wasser verhält sich alsdann zu diesen Körpern wie Quecksilber zu Glas; es ist hierbei ganz gleichgültig, ob die Oberflächen der Körper rauh oder glatt sind. Ueber die Wirkung der Wärme auf das Wasserstoffhyperoxyd kann man demnach nicht in Zweifel seyn.

Wir wissen ferner, dass durch die Elektricitäten die Verwandtschaft zweier Körper erhöht, umgekehrt dass Verbin-

Digitized by Google

dungen von starker Verwandtschaft dadurch aufgehoben werden.

Man hat es auf das unwidersprechlichste bewiesen, dass überall, wo sich zwei Körper verschiedener Natur einander berühren, in dem einen und dem andern Elektricität frei wird, dass durch eine Handbewegung in der Luft Hand und Luft entgegengesetzt elektrisch werden.

Es ist nichts gewisser, als dass die hier frei werdende Elektricität, sie mag noch so gering seyn, hinreichen muss, um bei Körpern, in welchen die Bestandtheile in einem so gespannten Zustande sich befinden, wie im Wasserstoffhyperoxyde, die Aufhebung des Gleichgewichts der Kraft, die sie zusammenhält, das heisst Zersetzung, zu bewirken. Dabei ist es durchaus gleichgültig, von welcher Art die Elektricität sey, die vorzugsweise darauf wirkt, indem hier zwei Bestandtheile sind, von denen der eine oder andere der abstossende seyn kann.

Es giebt noch viele Körper, die sich dem Wasserstoffhyperoxyde ganz ähnlich verhalten und die lange vor demselben bekannt waren. Nehmen wir z. B. das Knallsilber, welches sich mit einer so grossen Heftigkeit durch einen geringen Stoss, Schlag oder Reibung schon zersetzt, das Chloroxyd, welches die Wärme der Hand nicht verträgt, ohne dass seine Bestandtheile sich unter einer Explosion von einander entfernen. Ist hier die Zersetzung in etwas anderm bedingt als in einer Störung des Gleichgewichts zwischen den Bestandtheilen, durch Ursachen, die auf stärkere chemische Verbindungen durchaus keinen zersetzenden Einfluss haben. Man kann zwar sagen, dass die Zersetzung überhaupt mit einer Störung des Gleichgewichts verbunden ist, darüber ist kein Zweifel, allein wir betrachten hier solche Zersetzungen, bei denen kein dritter Körper entwirkt, der sich mit dem einen oder andern Bestandtheil verbinden könnte. Ist nicht die Zersetzung des Chlor-

Digitized by Google

stickstoffs eine ganz gleiche Erscheinung? Wenn noch dabei die Eigenschaft fester pulverförmiger Körper berücksichtigt wird, in Flüssigkeiten, die mit Gasarten gesättigt sind, eine Gasentwicklung zu veranlassen, so wird man sich alle Erscheinungen, welche die Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds begleiten, leicht und ungesucht erklären können.

Dieses Verhalten ist also weit entfernt, ein aussergewöhnliches zu seyn, und das Wasserstoffhyperoxyd bildet keineswegs den Typus einer neuen Klasse, sondern es schliesst sich andern längstbekannten an.

Es ist leicht, die Erscheinungen, die der Wasserstoffschwefel darbietet, auf dieselben Ursachen zurückzuführen, es wäre unnütz sie nochmals anzuführen; es ist aber von Wichtigkeit, diejenigen Versuche, bei welchen der Wasserstoffschwefel in seinem Verhalten von dem Wasserstoffhyperoxyd abweicht, näher zu beleuchten.

Viele Oxyde besitzen die Eigenschaft, den Wasserstoffschwefel unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zu zersetzen, diese sind unter andern Baryt, Strontian, Kalk, Kali und Natron. Was aber Thenard am merkwürdigsten scheint, ist der Umstand, dass aufgelöstes Kali, Natron und Ammoniak die nämliche Erscheinung hervorbringen.

Thenard leitet dies daher ab, dass die Zersetzung nicht eigentlich dem Kali angehöre, sondern dem sich bildenden Schwefelkalium; er glaubt sogar, dass selbst bei einem Ueberschusse von Kaliauflösung, Gasentwicklung statt finden würde.

Ich habe mir Wasserstoffschwefel nach der sogleich zu erwähnenden Methode dargestellt: mit sehr wenig flüssigem Kali oder trocknem in Berührung gebracht, entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas, mit Kaliumlauge im Ueberschuss verwandelte er sich sogleich in eine weiche schwammige Masse, aus welcher sich nur sehr wenig Gasblasen entwickelten, die

Digitized by Google

aber kein reiner Schwefelwasserstoff, sondern grösstentheils Kohlensäure waren. Mit concentrirtem Ammoniak zusammengebracht ist sein Verhalten auffallender. Der Wasserstoffschwefel verwandelt sich damit sogleich unter Aufblähen und einem knisternden Geräusch in blasenartigen pulverisirbaren Schwefel, während die Flüssigkeit geschwefeltes Schwefelammonium enthielt. Mit in Weingeist aufgelöster Schwefelleber, welche mithin frei von kohlensaurem Kali war, bemerkte man keine Gasentwicklung.

Die Entbindung von Schwefelwasserstoffgas, welche man bemerkt, wenn man geringe Mengen aufgelöstes Alkali mit Wasserstoffschwefel zusammenbringt, lässt sich sehr gut daraus erklären, dass sich anfänglich schwefelwasserstoffsaures Schwefelkalium bildet: wir wissen aber, dass diese Verbindung mit Schwefel, welcher hierbei stets im Ueberschuss zugegen ist, Schwefelwasserstoff entwickelt, indem sich eine höhere Schweflungsstuffe des Kaliums bildet.

Die Wirkung von pulverförmigem Kali, Kalk, Baryt, Schwefelleber, lauter Körper, die eine grosse Anziehung zum Wasser haben, ist aber von anderer Art.

Aus den analytischen Versuchen Thenard's geht aufs deutlichste hervor, dass der Wasserstoffschwefel, ausser Schwefel und Schwefelwasserstoff, noch einen dritten Körper enthalten muss.

Die natürlichste Vermuthung, die einem jeden sogleich beifällt, wird einen Gehalt von Wasser darin voraussetzen; ich glaube, dass die Wirkung von Salzen auf diese Substanz, die grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, diese Vermuthung wohl zu rechtfertigen vermag.

Vermischt man Wasserstoffschwefel mit feingepulvertem Chlorcalcium, so stellt sich eine Gasentwicklung ein, die an Lebhaftigkeit die Wirkung aller andern Körper übertrifft, das Gemenge bläht sich heftig auf und gesteht nach einiger Zeit zu

Digitized by Google

einer festen Masse, in welcher man krystallisirtes und mithin wasserhaltiges Chlorcalcium leicht erkennen kann. Aufgelöstes Chlorcalcium bringt darin nicht die geringste Wirkung hervor.

Verwittertes Glaubersalz bringt in dem Wasserstoffschwefel nach einiger Zeit eine eben so heftige Zersetzung zuwege, während krystallisirtes kaum einige Gasblasen entwickelt.

Goldschwefel, Kermes, Kieselerde u. s. w. zersetzen den Wasserstoffschwefel unter geringer Gasentwicklung. Die Zersetzung verbreitet sich aber nicht durch seine Masse hindurch, sondern sie beschränkt sich auf den Ort, wo das Pulver liegt; sie hört nach kurzer Zeit ganz auf, obgleich noch eine grosse Menge unzersetzter Wasserstoffschwefel zugegen ist. Vermischt man aber diese Substanzen in etwas angefeuchtetem Zustande damit, so geht keine Zersetzung vor sich.

Wenn man Silberoxyd mit Wasserstoffschwefel zusammenbringt, so wird nach Thenard das Oxyd reducirt und Wasser unter einer Feuererscheinung gebildet. Wenn man den Versuch nimmt, so wie ihn Thenard hinstellt, so würde man glauben, dass das Silber hier im metallischen Zustande zurück bliebe, in diesem Falle würde man sich irren, denn das Silber wird hiebei vollständig in Schwefelsilber verwandelt. Die Bildung des Schwefelsilbers ist aber die natürlichste Erklärung des Vorgangs.

Man sieht, dass die Zersetzung des Wasserstoffschwefels ein sehr zusammengesetztes Phänomen ist, und dass sie in den meisten und zwar in den merkwürdigsten Fällen mit der des Wasserstoffhyperoxydes nicht die mindeste Aehnlichkeit besitzt.

Der Wasserstoffschwefel, welcher zu den erwähnten Versuchen angewendet wurde, war aus Schwefelleber bereitet, die man im glühenden Fluss geschmolzen hatte. Sie wurde alsdann im Wasser aufgelöst, diese Auflösung mit

Digitized by Google

Schwefelblumen gekocht und alsdann in verdünnte Salzsäure gegossen.

Wenn man, so wie es Thenard gethan hat, Kalk mit Schwefel kocht, so enthält bekanntlich die Auflösung neben Schwefelcalcium noch unterschwefligsauren Kalk, durch dessen Zersetzung mit einer Säure schweflige Säure frei wird, welche durch ihre Wirkung auf den freiwerdenden Schwefelwasserstoff, ein in seiner Zusammensetzung ungleichförmiges Produkt liefern muss. Ich habe gesehen, dass der nach der letzteren Methode und bei sehr niederer Temperatur in einem verschlossenen Gefässe bereitete Wasserstoffschwefel sich in ganz kurzer Zeit in pulverförmigen Schwefel verwandelte, während die darüberstehende saure Flüssigkeit, ihrem Geruch nach, Schwefelwasserstoff gänzlich verlor.

J. L.

Ueber die färbenden Substanzen des Krapps;

von

Gaultier de Claubry und J. Persoz

in Paris.

(Eingesandt von den H: H. Verfassern).

Erster Theil*).

Die Versuche, den Farbestoff des Krapps abzuscheiden, haben eine sehr grosse Anzahl Chemiker beschäftigt, aber doch nur wenig Licht über diese Substanz verbreitet. Um nur die neuesten über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Arbeiten zu erwähnen, wollen wir diejenigen anführen,

*) Diese Abhandlung wurde den 23. Octob. 1826 bei der Akademie der Wissenschaften in Paris niedergelegt und am 13. December 1827 gelesen.

Digitized by Google

welche Kuhlmann einerseits und Robiquet und Colin anderseits über diese Materie unternommen haben. Ihr Zweck bestand vorzüglich darin, die Farbstoffe des Krapps im Zustande der Reinheit zu erhalten.

Nach Kuhlmann enthält der Krapp zwei Farbstoffe, einen gelben, den er nicht weiter untersucht hat und einen andern rothen, welcher vorzüglich seine Aufmerksamkeit beschäftigt zu haben scheint. Man kann diese letztere Substanz darstellen, wenn man den zuvor mit kaltem Wasser macerirten Krapp mit Wasser auskocht, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure präcipitirt, den Rückstand in Alkohol auflöst und diese Flüssigkeit verdunstet.

Die Herrn Robiquet und Colin glauben im Gegentheil, dass diese Substanz nicht als der reine Stoff betrachtet werden könne; sie haben, nach den Resultaten anhaltender und bemerkenswerther Versuche, angenommen, dass der Farbestoff des Krapps eine eigenthümliche Substanz sey, die sie mit dem Namen Alizarin bezeichneten. Man erhält diese Substanz, wenn Krapp mit 3 bis 4 Theilen Wasser 8 bis 10 Minuten lang einer Temperatur von 15 bis 20° ausgesetzt wird. Die saure Flüssigkeit wird nach dem Erkalten geleeartig; dieses Gelee, abgetropft und mit wenig Wasser ausgesüsst, wird darauf zu wiederholten malen in eine grosse Menge starken Alkohols zertheilt. Der Alkohol wird zu $\frac{4}{5}$ abdestillirt und auf den Rückstand Schwefelsäure gegeben, welche gelbe Flocken präcipitirt, die nach mehrmaligem Auswaschen und Trocknen der Einwirkung der Wärme ausgesetzt werden. Das Alizarin sublimirt und legt sich in nadelförmigen Krystallen an die Wände des Gefässes an.

Es schien uns, dass die erwähnten Chemiker nicht mit dem wahren Farbestoffe des Krapps gearbeitet hätten, weil bei Wiederholung ihrer Arbeiten und bei Versuchen diese Farben auf Gewebe anzuwenden, wir mit dem nach Kuhl-

Digitized by Google

mann bereiteten Farbestoffe nur eine blasse, aber sehr feste Farbe, und bei Anwendung des nach Robiquet und Colin dargestellten eine viel weniger feste rosenrothe Farbe erhielten, als man bei dem Färben mit Krapp erhält.

Vergeblich versuchten wir, diese letztere Substanz durch Beitzmittel stabiler und die Farbe intenser zu machen und wurden durch diese Versuche zu einer von allen bisher angewandten verschiedenen Behandlung des Krapps geführt, indem wir wohl vorhersahen, dass diese Pflanze, was auch Merimée vermuthet hatte, zwei färbende Substanzen enthielt, welche man aber noch nicht gesondert hatte.

Nachdem wir uns durch directe Versuche versichert hatten, dass die Säuren dem Krapp keine merkliche Menge Farbstoff entziehen, Erfahrungen, welche durch die öftere Beobachtung in den Künsten über die Unlöslichkeit des Farbstoffs in einem Wasser, worin Gährung statt gefunden hat, bestätigt werden, suchten wir die grosse Menge gummöser Substanz, welche der Krapp enthält und die das nöthige Auswaschen so sehr erschwert, durch Anwendung von Schwefelsäure in Zucker umzubilden.

Durch Behandeln des Krapps mit kohlensaurem Natron glaubte Merimée, diesen von einer fahlgelben Substanz zu erschöpfen, die zur Bereitung der Lacke, denen sie ihren Glanz entzieht, völlig unbrauchbar sey. In diesen Auswaschungen haben wir eine eigenthümliche Substanz gesucht und gefunden, die in dem Zustande der Reinheit, so viel uns bekannt ist, von keinen Chemiker bis jetzt untersucht worden ist.

Nach folgendem Verfahren haben wir die beiden Farbstoffe, deren Existenz wir in dem Krapp nachgewiesen zu haben glauben, erhalten.

Gepulverter Krapp wird in einer Menge Wasser verbreitet, die hinreichend ist, dass ein sehr heller Brei gebildet wird; man setzt der Flüssigkeit auf jedes Kilogramm Krapp

90 Grammen Schwefelsäure zu. Durch in die Flüssigkeit geleitete Dämpfe oder durch directes Kochen bewirkt man bald die Umbildung des Gummi in Zucker und das Auswaschen des Krapps lässt sich alsdann mit einer sehr grossen Leichtigkeit vornehmen.

Die Flüssigkeiten sind hell grünlich gelb gefärbt und werden durch Neutralisiren mit Alkalien merklicher grün ohne einen Niederschlag zu geben.

Der so behandelte Krapp wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron warm in Berührung gebracht und ist nach zweimaliger Behandlung bald erschöpft, worauf man ihn so oft auswäscht, bis die Flüssigkeiten völlig ungefärbt ablaufen.

Die vereinigten gefärbten Flüssigkeiten neutralisirt man durch eine Säure, wodurch sich ein kastanienbrauner Niederschlag absondert, der nach gehörigem Auswaschen in Alkohol aufgelöst wird. Man destillirt die geistigen Flüssigkeiten ab und die durch Abrauchen erhaltene Substanz besitzt die Eigenschaften, die wir im Folgenden angeben werden. Wir werden diese Substanz mit dem Namen rother Farbstoff bezeichnen.

Der durch kohlensaures Natron, wie oben angeführt ist, erschöpfte und ausgesüsste Krapp wird warm mit einer Alaunauflösung in Berührung gebracht. Die Flüssigkeit erhält eine sehr schöne kirschrothe Farbe, man filtrirt sie und setzt ihr concentrirte Schwefelsäure oder Salzsäure, nicht aber Salpetersäure, in geringem Ueberschuss zu, welche darin einen schön rothen, etwas ins Orange spielenden Niederschlag hervorbringen, den man auf einem Filter sammelt und sorgfältig aussüsst; man löst ihn in Alkohol auf und verdunstet die Flüssigkeit. Diese Substanz zeigt Eigenschaften, die von denen bei der obigen Substanz gefundenen verschieden

Digitized by Google

sind; wir wollen sie mit dem Namen **rosenrother Farbstoff** bezeichnen. In dem Nachfolgenden werden wir uns mit den Eigenschaften, welche beide Snbstanzen zeigen, beschäftigen.

Rother Farbstoff (*Krapproth*).

Diese Substanz stellt eine braunrothe Masse mit glänzendem Bruche dar. Kaltes Wasser löst kaum eine merkliche, heisses Wasser eine sehr beträchtliche Menge davon auf, die sich beim Erkalten wieder abscheidet.

Schwache Säuren verändern diesen Farbstoff nicht; concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Kälte und vorzüglich bei Mitwirkung geringer Wärme auf, ohne Entweichung von schweflichter Säure.

Salpetersäure wirkt nur in der Wärme darauf, es bilden sich weisse Flocken, die Schleimsäure zu seyn scheinen.

Kali, Natron und Ammoniak lösen ihn in der Kälte sehr gut auf; mit den beiden ersten Substanzen verändert sich die schön rothe Lösung bei Berührung mit der Luft nicht, während die Auflösung in Ammoniak, in dem Maasse wie diese Base entweicht, sich trübt.

Die kohlensauren Alkalien lösen ihn ebenfalls auf und geben Flüssigkeiten von einer schön orangenrothen Farbe.

Die Säuren scheiden den Farbstoff aus diesen verschiedenen Auflösungen unverändert wieder aus.

Alkohol löst den rothen Farbstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur; durch eine verlängerte Maceration bei ungefähr 40° C. nimmt er eine grössere Menge auf; die Flüssigkeit ist dunkelroth, wie Safrantinctur. Raucht man sie bei einer gelinden Wärme ab, so scheidet sich eine braune Substanz mit kupferartigem Schillern ab.

Aether löst ihn, leichter als Alkohol, in der Kälte und

Digitized by Google

in der Wärme auf; durch freiwilliges Verdunsten erhält man den Farbstoff in Form krystallinischer Nadeln.

Alaunwasser löst den rothen Farbstoff nicht merklich auf, weil diese Substanz mit den Alaunerdensalzen unlösliche Verbindungen bildet.

Die rothe färbende Substanz wird beim Erhitzen in einer Glasröhre über der Flamme einer Spirituslampe zersetzt, wobei sich Spuren von Alizarin, die verschiedenen vegetabilischen Produkte derartiger Zersetzungen, vorzüglich Theer und eine voluminöse Kohle bilden.

Auf Gewebe als Farbe angewandt giebt dieser Farbstoff solchen, wenn sie gehörig mit einem Alaunerdensalze gebeitzt sind, eine ziegelrothe Farbe, die zwar kein Lüster hat, aber sehr fest ist.

Chlor verändert ihn schwierig und nur bei längerer Einwirkung.

Zinnchlorür löst ihn in der Wärme leicht auf und giebt damit eine sehr feste Zusammensetzung.

Er löst sich ebenfalls in Ammoniak-Hydrosulfat; die Flüssigkeit ist schön rothbraun.

Das mit etwas Kali gemengte Zinnprotoxyd nimmt eine grosse Menge davon auf; die Flüssigkeit hat die Farbe der Safrantinctur. Auf ein Gewebe angewandt, verbindet sich die färbende Materie damit und giebt eine schmutzig rothe Farbe, welche durch Einwirkung ätzender Alkalien reiner wird.

Der rothe Farbstoff wird durch arseniksaures und arsenichtsaures Kali aufgelöst, so wie auch im Kali-Silicat und -Aluminat, vielleicht muss man aber dem Alkaliüberschuss dieser beiden letzteren Salze die Auflösung zuschreiben.

Rosenrother Farbstoff (*Krapprosa*).

Diese Substanz, welche durch Präcipitation der alaunig-

ten Flüssigkeit, die durch Behandlung des schon durch kohlensaures Natron erschöpften und getrockneten Krapps erhalten wurde, mittelst Schwefelsäure bereitet wird, zeigt sich in Form einer festen Masse mit harzigem Bruch, wie Gummi-Gutti; pulverisirt giebt sie eine schöne rosenrothe Farbe, die der Färberei vielleicht ein nützliches Material darbieten wird.

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt sie in der Kälte; man erhält eine gelbe Flüssigkeit, die kleine Krystalle von Oxalsäure absetzt. Die verdünnte Säure wirkt nicht auf diesen Farbstoff.

Die kaustischen Alkalien lösen ihn in der Kälte auf, die Flüssigkeit hat eine schöne violette Farbe, deren Intensität sich durch Erhöhung der Temperatur vermehrt; durch Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure verschwindet die violette Farbe und wird durch eine gelblichrothe ersetzt.

Wenn man die Auflösung des Farbstoffs in Kali sich selbst überlässt, so entfärbt sie sich nach einiger Zeit und die rosenrothe Substanz fällt daraus nieder; der rothe Farbstoff verhält sich nicht so.

Die Carbonate lösen die rosenrothe Substanz in der Wärme auf, die Flüssigkeit wird orseille-roth; beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff ab.

Der Alaun und die auflöslichen Alaunerdensalze lösen ihn sehr leicht auf, die Flüssigkeit hat eine schöne kirschrothe Farbe. Diese Eigenschaft beweist die Verschiedenheit dieser Substanz von dem rothen Farbstoffe, welcher in diesen Salzen unlöslich ist.

Wasser löst nur eine sehr geringe Menge von dem rosenrothen Farbstoffe auf.

Alkohol löst ihn in der Kälte auf und in grösserer Menge in der Wärme; die Farbe ist brillant kirschroth; durch Zusatz von Kali wird sie violettroth und nach einiger Zeit fällt der Farbstoff nieder.

Digitized by Google

Der von der gummösen und von der färbenden Substanz durch kohlensaures Natron oder salzsaures Zinnoxydul erschöpfte Krapp giebt eine völlig gleiche Flüssigkeit.

Aether löst den rosenrothen Farbstoff auf; die Farbe der Auflösung ist intensiver roth als die der alkoholischen Lösung. Diese beiden Flüssigkeiten geben durch freiwilliges Abrauchen nadelförmige Krystalle von 4 — 5 Linien Länge.

Chlor zerstört die rosenrothe Substanz leichter als die rothe.

Der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, zersetzt sie sich wie die rothe Substanz und giebt etwas Alizarin.

Das Zinnchlorür wirkt auf diese Substanz nicht ein.

Ammoniak-Hydrosulfat löst sie in der Kälte auf; die Flüssigkeit hat eine dunkelrothe Farbe, deren Intensität durch eine längere Berührung mit einem Ueberschuss von Farbstoff zunimmt. Diese Flüssigkeit lässt auf dem Gewebe eine schöne rosenrothe Farbe zurück.

Das Zinnprotoxyd, dem man einige Tropfen Kali zusetzt, löst die rosenrothe Substanz in allen Verhältnissen auf; die Flüssigkeit hat eine ausserordentlich glänzende rothe Farbe, und ertheilt den Geweben ein schönes reines Rosaroth.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Farbstoff in der Kälte auf, und erhält eine schöne kirschrothe Farbe; setzt man der Flüssigkeit Wasser zu, so präcipitirt sich die färbende Substanz unverändert.

Arseniksaures und arsenichtsaures Kali lösen den Farbstoff auf, eben so wie das Kalialuminat und Silicat; der Alkaliüberschuss dieser beiden letzteren Salze kann die Ursache der Auflöslichkeit seyn.

Durch die Eigenschaften, die wir an den beiden von uns in dem Krapp aufgefundenen Farbstoffen erkannten, sind wir zu einem Verfahren geführt, welches uns lange beschäftigt hatte und das uns sehr einfach scheint; es besteht darin,

Digitized by Google

die gummöse Substanz zu zerstören, wie wir es angegeben haben, und den so erschöpften Krapp mit Zinnoxyd, dem etwas Kali zugesetzt ist, zu behandeln. Man erhält eine sehr dunkelrothe Flüssigkeit, in welcher ein mit Alaun gebeiztes Gewebe in einigen Augenblicken eine sehr intensive rothbraune Farbe annimmt.

Die Anwendung des mit Kali gemengten Zinnoxydes erlaubt es, den Krapp von den beiden darin enthaltenen Farbstoffen vollständig zu erschöpfen. Durch Zusatz von einigen Tropfen Säure scheiden sich diese beiden Substanzen in Form rother Flocken aus, die man sorgfältig auswäscht; behandelt man darauf diesen Niederschlag mit Alaunwasser, so löst sich der rosenrothe Farbstoff auf und man erhält als Rückstand den rothen Farbstoff, den man durch Auswaschen von dem ersteren hinreichend befreien kann.

Um endlich die beiden Farbstoffe im Zustande der völligen Reinheit zu erhalten, müsste man die rosenrothe Substanz aus der alaunhaltigen Lösung durch Schwefelsäure fällen, und sie beide in Alkohol oder besser in Aether auflösen, woraus sie sich durch freiwilliges Verdunsten in krystallinischen Nadeln absondern würden.

Man kann auch aus dem rohen Krapp, ohne vorherige Zersetzung der gummösen Substanz, durch Behandeln mit Zinnchlorür die Farbstoffe darstellen; 30 Grammen dieses Salzes auf ein Kilogramm Krapp sind völlig hinreichend.

Diese angeführten Details scheinen uns zu beweisen, dass in dem Krapp zwei verschiedene Farbstoffe vorhanden sind, deren Verbindung in verschiedenen Verhältnissen den mit dieser Substanz dargestellten Farben, Glanz und Festigkeit ertheilt. Vielleicht wurde man bisher an der Auffindung des rothen Farbstoffs dadurch verhindert, dass man immer bemüht war, den Farbstoff der schönen Lacke, deren Bereitung Mérimée beschrieben hat, aufzufinden und dass Kuhlmann,

Digitized by Google

welcher den rothen Farbstoff bemerkt hat, ihn nicht von der rosenrothen Substanz, mit welcher er sich vereint findet, getrennt hat, welche durch Alaunerdensalze abgeschieden werden kann, wie wir oben gezeigt haben.

Ueber die Zusammensetzung einiger weinsteinsauren Salze;

vom

Professor Dr. F. Ph. Dulk

in Königsberg.

(Aus der vom Herrn Professor Dr. Dulk eingesandten Schrift: *De Tartaribus nonnullis: „Dissertatio chemica, quam consensu atque auctoritate illustris philosophorum ordinis pro loco Professoris extraordinarii d. XXII. Octobr. MDCCCXXXI. publice defendet etc. etc. Regiomonti.“* zum Theil im Auszuge übersetzt.

d. Red.)

Boraxweinstein, Tartarus boraxatus, Cremor tartari solubilis.

Die Bereitung des Boraxweinsteins in Teutschland und in Frankreich ist verschieden. Der deutsche Boraxweinstein wird aus Weinsteinrahm und Borax, der französische aus Weinsteinrahm und Boraxsäure bereitet.

a) Deutscher Boraxweinstein.

Der deutsche Boraxweinstein, über dessen Bereitung und Eigenschaften wir der Kürze halber auf die Preuss. Pharmakopöe verweisen, gehört zu solchen Doppelsalzen, deren Eigenschaften von denen ihrer Bestandtheile sehr abweichen. Boraxweinstein, in seiner gleichen Menge kalten Wasser auflöslich, zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft an; Alkohol

Digitized by Google

scheidet weder Weinsteinsäure noch Boraxsäure daraus ab; Mineralsäuren schlagen Boraxsäure daraus nieder, aber keinen Weinstein, welches nur durch Zusatz von Weinsteinsäure geschieht. Da noch keine chemische Analyse dieses Salzes bekannt ist, so wurden zur Erforschung der Verhältnisse seiner Bestandtheile folgende Versuche unternommen.

Bei fast 80° R. ausgetrocknetes Salz wurde so lange unter eine Glocke im luftverdünnten Raum gestellt, bis es keine Gewichtsabnahme mehr erlitt, und darauf so lange geglühet, bis die erst schwarz und schwammig gebrannte Masse wie Oel floss und völlig weiss erschien. Der Gewichtsverlust wurde bemerkt, der Rückstand darauf mit Chlorwasserstoffsäure behandelt und das Gewicht der aus der Zerstörung der Weinsteinsäure hervorgegangenen und mit den Alkalien in Verbindung getretenen Kohlensäure bestimmt. Durch dieses Verfahren wurde der Gehalt an Weinsteinsäure gefunden. Die durch die Chlorwasserstoffsäure von den Alkalien abgeschiedene Boraxsäure wurde durch Alkohol von den entstandenen Chloriden entfernt. Aus letztern wurde das Kali vom Natron durch Natrium-Platinchlorid abgeschieden, und so nach Bestimmung des Kali, Natrons und der Weinsteinsäure der Gehalt der Boraxsäure durch den noch fehlenden Gewichtstheil erkannt. Da aber auch die Wiederholung der Analyse keine proportionalen Verhältnisse gab, so sah ich mich veranlasst, andere Methoden zu wählen.

2,259 Grm. des wie oben getrockneten Salzes wurden mit 2,700 Gr. zuvor erwärmten Bleioxyd und einigen Tropfen Wasser wiederum mittelst der Luftpumpe ausgetrocknet. Die Gewichtsmenge des Salzes und des Bleioxydes, zusammen 4,959 Gr., betrug hiernach nur noch 4,810 Gr. Es waren mithin 0,149 Gr. Wasser, die zuvor mit der Weinsteinsäure verbunden waren, durch die Verbindung dieser Säure mit dem Bleioxyde abgeschieden. Es war aber keine völlige Abschei-

Digitized by Google

dung der Weinsteinsäure und Boraxsäure von den Alkalien durch das Bleioxyd erfolgt. Denn nach Behandlung der Masse mit Wasser hielt die von dem ungelösten Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit nicht nur Bleioxyd, sondern auch Weinsteinsäure und Boraxsäure zurück.

Eine Auflösung von 3,205 Gr. des ausgetrockneten Salzes wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag von weinsteinsaurem und boraxsaurem Bleioxyd wurde von der Flüssigkeit durch ein Filter getrennt, letztere vom Ueberschuss an Bleioxyd durch kohlensaures Ammoniak befreiet, und darauf unter Zusatz einer hinreichenden Menge Salzsäure zur Trockne verdampft, die rückständige Salzmasse in Wasser wieder aufgelöst und aufs Neue verdampft. Das Gewicht der gebildeten rückständigen Chloride betrug 1,298 Gr. Diese wurden mit 3¼ Theilen krystallisirtem Natrium-Platinchlorid behandelt, und dadurch 3,439 Gr. Kalium-Platinchlorid erhalten = 0,665 Gr. Kali. Diese entsprechen 1,051 Gr. Chlorkalium, dessen Gewicht von der Gesammtmasse der Chloride, 1,298 Gr., abgezogen, 0,247 Chlornatrium ergiebt, = 0,132 Gr. Natron.

Die oben erhaltenen Bleisalze, der durch das kohlensaure Ammoniak erhaltene Bleiniederschlag und die Filter selbst wurden in Wasser verbreitet, und ein Strom Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit, welche jetzt die Weinsteinsäure und Boraxsäure enthielt, wurde vom Schwefelblei gesondert und verdunstet. Sie schwoll dabei, in Folge der bekannten Eigenschaft der wasserhaltigen Boraxsäure, sehr auf, so dass die Zersetzung von etwas Weinsteinsäure, wenn sie vom Wasser befreit werden sollte, kaum zu vermeiden ist. Die trockne Masse betrug 1,550 Gr. Sie wurde bis zur völligen Zerstörung der Weinsteinsäure gebrannt, und hinterliess nun 0,324 Gr. Boraxsäure. Der Verlust von 1,226 Gr. kann das Gewicht der Weinsteinsäure aber nicht genau angeben,

Digitized by Google

da, wie ich oben angeführt habe, eine gewisse Menge Weinsteinsäure, die bei zwei Operationen nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte, zersetzt wurde.

Nach den vorstehenden Versuchen enthalten 3,959 Gr. des Salzes 0,149 Gr. chemisch gebundenes Wasser, mithin 3,205 Gr. des Salzes 0,121 Gr. In letztgenannter Menge des Salzes wurden ferner gefunden 0,665 Gr. Kali, 0,132 Gr. Natron, 0,324 Gr. Boraxsäure und 1,226 Gr. Weinsteinsäure. Werden die an der Gesammtsumme dieser Bestandtheile = 2,415 Gr. noch fehlenden 0,737 Gr., um die zur Untersuchung genommenen 3,205 Gr. voll zu machen, noch für Weinsteinsäure genommen, die bei dem letztangeführten Versuche zerstört war, so würde die Constitution dieses Salzes durch folgende Formeln ausgedrückt werden können:

$$3\,\dot{K}\,\bar{T}^2 + 3\,\dot{H} + \dot{Na}\,\dddot{B} = 8354{,}292$$

oder

$$3\,\dot{K}\,\bar{T} = 3\,\dot{H}\,\bar{T} + \dot{Na}\,\dddot{B} = 8354{,}292.$$

Dieses giebt für 100 Theile des Salzes folgende Verhältnisse:

	Versuch	Theorie
Kali	20,749	21,184
Natron	4,119	4,679
Weinsteinsäure .	61,248	59,661
Boraxsäure . .	10,109	10,437
Wasser . . .	3,775	4,039
	100.	100.

Diese Resultate stimmen sehr wohl mit denen überein, die Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie (II. 544) anführt. Wenn nämlich 300 Th. Weinstein mit 100 Theilen Borax verbunden werden, und dabei der ganze Wassergehalt des letztern, 47,109 Theile, beim Trocknen der Masse völlig abgeschieden wird, so müssen 352,891 Th. zurückbleiben. Ber-

Digitized by Google

zelius erhielt aus 3 Th. Weinstein und 1 Th. Borax wirklich 3,6 Th. Boraxweinstein.

b) Französischer Boraxweinstein.

Einer heissen Auflösung von Boraxsäure in Wasser wird so viel gereinigter Weinstein zugesetzt, dass zuletzt ein Theil ungelöst zurückbleibt. Die filtrirte Flüssigkeit wird verdampft und giebt eine unkrystallisirbare, nicht hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Salzmasse; Alkohol entzieht derselben keine Boraxsäure.

2,649 Gr. dieses höchst ausgetrockneten Salzes wurden vorsichtig geglühet. Der Rückstand betrug 1,065 Gr.; der Verlust von 1,584 Gr. fällt auf die zerstörte Weinsteinsäure. Der Salzrückstand wurde mit kohlensaurer Ammoniaklösung vermischt, eingetrocknet und schwach geglühet, um das Kali völlig in kohlensaures Kali zu verwandeln und die Boraxsäure abzusondern. Die Anwendung von Schwefelsäure zu diesem Versuche giebt kein genügendes Resultat, da die Verflüchtigung des Ueberschusses dieser Säure eine hohe Temperatur erfordert, mit der Feuchtigkeit zugleich etwas Boraxsäure verflüchtigt wird und in einer hohen Temperatur von der trocknen Boraxsäure die Schwefelsäure von dem Kali abgeschieden wird. Der mit dem Ammoniaksalze behandelte Rückstand wog 1,112 Gr., die Boraxsäure wurde durch absoluten Alkohol ausgezogen, worauf 0,894 Gr. kohlensaures Kali zurückblieben, mithin für die Boraxsäure 0,218 Gr. zu berechnen sind. 0,894 Gr. kohlensaures Kali enthalten 0,609 Gr. Kali und 0,285 Gr. Kohlensäure, letztere bestehen aus 0,078 Gr. Kohlenstoff und 0,207 Sauerstoff. Diese Kohlenstoffmenge würde 0,212 Gr. Weinsteinsäure entsprechen, welche zu dem obigen Glühverlust von 1,584 Gr. hinzugerechnet, das Gewicht der Weinsteinsäure zu 1,796 Gr. vermehren. Es ist jedoch leicht einzusehen, dass das ganze

Digitized by Google

Gewicht der Kohlensäure der durch die Verbrennung bestimmten Weinsteinsäure hinzuzurechnen sey; denn die 0,078 Gr. Kohlenstoff waren vorher mit 0,006 Gr. Wasserstoff und 0,128 Gr. Sauerstoff zu Weinsteinsäure verbunden, während der Verbrennung entwich aller Wasserstoff, die Sauerstoffmenge wurde aber durch die atmosphärische Luft vermehrt zur Bildung von Kohlensäure, deren Verbindung mit dem Kali durch die Hitze nicht zerstört wurde. Die ganze Menge der mit dem Kali verbundenen Kohlensäure ist also für Weinsteinsäure in Rechnung zu bringen, bis auf die 0,047 Gr., um welche die 1,065 Gr. betragende Salzmasse noch durch die Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak vermehrt wurde. Die Weinsteinsäure beträgt daher 0,185 — 0,047 + 1,584 = 1,822 Grm.

Der französische Boraxweinstein enthält sonach

	in 2,649	in 100 Th.
Kali	0,609	22,990
Weinsteinsäure .	1,822	68,780
Boraxsäure . . .	0,218	8,230
	2,649	100.

Das getrocknete Salz hatte also, gegen meine Erwartung, kein Wasser zurückgehalten, und es ist daher anzunehmen, dass auch mit der Boraxsäure die Weinsteinsäure chemisch sich verbinden könne, wodurch das mit letzter chemisch verbundene Wasser abgeschieden würde. Vogel *) erhielt aus 4 Th. krystallisirten Weinsteinrahm und einem Theil krystallisirter Boraxsäure 4,5 Th. trocknes Salz. 400 Weinstein enthalten 19,032 Wasser, 100 krystallisirte Boraxsäure 43,629 Wasser. Nach Abzug dieses Wassergehaltes (19,032 + 43,629 = 62,661) von 400 Weinstein + 100 Boraxsäure bleiben 437,339 Gran übrig, was mit Vogel's Angabe hinreichend

*) Schweigger's Journal XVIII. 189.

Digitized by Google

übereinstimmt. Boraxweinstein nach dem Verhältniss von 4 : 1 bereitet, kömmt ganz mit dem oben beschriebenen überein, und nach der chemischen Analyse hat er dieselbe quantitative Zusammensetzung.

400 Th. gereinigter Weinstein enthalten:

Kali	99,824
Weinsteinsäure	281,144
Wasser . . .	19,032
	100.

100 krystallisirte Boraxsäure bestehen aus:

Boraxsäure . .	56,371
Wasser . . .	43,629
	100.

Diese 500 Theile geben, wie oben angeführt, 437,339 Th. trocknes Salz, die enthalten:

Kali	99,824	22,825
Weinsteinsäure	281,144	64,285
Boraxsäure . .	56,371	12,890
	437,339	100.

Der französische Boraxweinstein lässt sich also mit den Formeln bezeichnen:

$$8\,\dot{K}\,\bar{T}^2 + 3\,\dddot{B} \text{ oder } 8\,\dot{K}\,\bar{T} + \dddot{B}^3\,\bar{T}^8 = 20626{,}538.$$

Während sich $8\,(\dot{K}\,\bar{T}^2 + \dot{H})$ mit $3\,(\dddot{B} + 6\,\dot{H})$ chemisch verbinden, werden durch das Trocknen der Masse $26\,\dot{H} =$ 2924,480 Wasser abgeschieden oder die 23551,018 wasserhaltigen oder krystallisirten Bestandtheile liefern 2062,538 wasserfreies Salz, entsprechend dem Verhältniss von 5:4,380.

Mithin

8 At. Kali	4719,328	22,880
16 — Weinsteinsäure	13291,312	64,438
3 — Boraxsäure .	2615,898	12,682
	20626,538	100.

Digitized by Google

Diese Resultate weichen zwar von denen der Analyse ab, da aber die Boraxsäure während der Verbrennung des Kohlenstoffs der Weinsteinsäure, einen Theil der entstandenen Kohlensäure austreiben musste, die Salzmasse durch das kohlensaure Ammoniak nicht vollständig in kohlensaures Kali verwandelt und etwas boraxsaures Kali zurückgehalten wurde, so ist es möglich, dass etwas zu viel Kohlensäure, und dadurch folglich auch zu viel Weinsteinsäure in Rechnung gebracht wurde. Ein Rückhalt von Boraxsäure wurde aber dadurch wahrscheinlich, dass Alkohol, welcher mehrmals über der Masse abgebrannt wurde, eine grünliche Flamme zeigte, und also nicht alle, das Gewicht der Kohlensäure erhöhende, Boraxsäure abgeschieden worden war.

Die Annahme, dass 8 $\dot{K}\ \bar{T}$ mit $\dddot{B}^3\ \bar{T}^8$ verbunden sind, zeigt das bemerkenswerthe Verhalten, dass die Boraxsäure das mit der Weinsteinsäure chemisch verbundene Wasser austreibe, und mit derselben, wie ein basischer Körper, sich verbinde. Um dieses näher zu prüfen, wurden 0,464 Gr. krystallisirter (= 0,2615898 Gr. wasserfreier) Boraxsäure und 0,755 Gr. krystallisirter (= 0,6645656 wasserfreier) Weinsteinsäure in Wasser gelöst und mittelst der Luftpumpe bis zur möglichsten Trockne gebracht. Die rückständige Masse wog 0,937 Gr., folglich waren 0,282 Gr. Wasser abgeschieden. Im Falle alles Wasser abgeschieden worden wäre, hätten 0,9261554 Gr. zurückbleiben müssen. Die Masse musste daher noch 0,011 Gr. Wasser zurückhalten.

Es lässt sich also schliessen, dass die Boraxsäure bei ihrer Verbindung mit Weinsteinsäure die Rolle eines Alkali übernehme und eine salzartige Verbindung dadurch gebildet werde, in welcher der Sauerstoff der Base (der Boraxsäure) zum Sauerstoff der Säure (der Weinsteinsäure) wie 9:20 sich verhält. Diese Verbindung unterscheidet sich auch ausgezeichnet

Digitized by Google

in ihren Eigenschaften von denen jeder der einzelnen Säuren; sie krystallisirt nämlich schwierig, ist hygroskopisch und in Alkohol löslich.

Weinsteinsaures Lithion.

Wird durch Behandeln von kohlensaurem Lithion mit Weinsteinsäure bis zur Neutralisation bereitet. Ist ein weisses, kaum krystallinisches, in Wasser leichtlösliches, nicht hygroskopisches Salz. 2,016 Gr. dieses Salzes verloren mittelst der Luftpumpe ausgetrocknet 0,019 Gr. Wasser. Der Rückstand von 1,997 Gr. wurde so lange gebrannt, bis das entstandene kohlensaure Lithion farblos floss. Das Gewicht desselben betrug 0,896 Gr. Da das kohlensaure Lithion, nach Berzelius Bestimmungen über die Zahl des Lithions, 39,486 % Lithion enthalten muss, so finden wir in den 0,896 Gr. des erhaltenen kohlensauren Lithions 0,354 Gr. Lithion. Das untersuchte Salz ist hiernach $\dot{L}\,\bar{T} = 1011,082$.

Es enthält

	Versuch	Theorie
Lithion . . .	17,560	17,480
Weinsteinsäure	81,498	82,160
Wasser . . .	0,942	— —
	100.	100.

Doppelt weinsteinsaures Lithion mit Wasser.

Kohlensaures Lithion wird in überschüssiger Weinsteinsäure gelöst; aus der eingeengten Auflösung scheiden sich sehr kleine weisse glänzende, in Wasser leichtlösliche Krystalle ab.

1,021 Gr. dieses Salzes, wiederholt zwischen Druckpapier gepresst, wurden mit 2,0 Gr. Bleioxyd und einigen Tropfen Wasser vermischt und auf warmen Sande mittelst der Luftpumpe vom Wasser befreiet. Die rückständige Masse wog 2,826 Gr., es waren also noch 0,195 Gr. Wasser verloren gegangen.

Digitized by Google

1,855 Gr. des ebenfalls durch Pressen zwischen Druckpapier von anhängendem Wasser befreiten Salzes wurden gebrannt, bis die fliessende Masse ganz weiss erschien. Das Gewicht derselben, nämlich des kohlensauren Lithions, betrug 0,375 Gr. = 0,141 Gr. Lithion.

Das untersuchte Salz lässt sich bezeichnen als

$$\dot{L}\,\overline{T}^2 + 4\,\dot{H} \text{ oder } \dot{L}\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} + 3\,\dot{H} = 2291{,}709.$$

Es besteht nämlich aus

	Versuch		Theorie
Lithion . . .	0,141	7,601	7,871
Weinsteinsäure	1,352	72,884	72,496
Wasser . . .	0,362	19,515	19,633
	1,855	100.	100.

Weinsteinsaures Kalilithion mit Wasser.

Dieses von C. G. Gmelin beschriebene Salz erhält man durch Neutralisation von Weinsteinauflösung mit kohlensaurem Lithion in Form kleiner undeutlicher Krystalle. Es schmeckt salzig bitter, fliesst in der Wärme und ist in Wasser leichtlöslich.

1,412 Gr. dieses Salzes wurden durch Hülfe der Wärme und der Luftpumpe vom Wasser befreiet, wobei die Salzpartikeln, in der Wärme flüssig geworden und wenig zerstört, eine bräunliche Farbe zeigten. Das Salz hatte 0,123 Gr. Wasser verloren und wurde darauf bis zur Weisse gebrannt; der Rückstand betrug 0,695 Gr. Der Verlust von 0,594 Gr. ist für Weinsteinsäure zu rechnen, der noch das Gewicht der mit den Alkalioxyden verbundenen Kohlensäure zuzurechnen ist. Die kohlensaure Salze wurden durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorkalium und Chlorlithium verwandelt, deren Gewicht 0,763 Gr. betrug. Diesen wurden 2,861 Gr. krystallisirtes Chlorplatinnatrium zugemischt, wodurch 1,619 Gr. Chlorplatinkalium erhalten wurden, die 0,495 Chlorkalium entspre-

Digitized by Google

chen nach deren Subtraction von der Gesammtsumme der Chlorüre für das Chlorlithium 0,268 Gr. übrig bleiben, = 0,0924 Gr. Lithion. Dieses stimmt sehr mit dem Resultate der oben erwähnten kohlensauren Salze überein. 0,313 Kali geben 0,460 Gr. kohlensaures Kali, 0,0924 Gr. Lithion aber 0,234 Gr. kohlensaures Lithion, das Gewicht beider Carbonate ist folglich 0,694 Gr.; es wurden aber erhalten 0,695 Gr. Die Kohlensäure in diesen Verbindungen beträgt 0,2886 Gr., welche noch der Weinsteinsäure hinzuzurechnen sind, so dass deren Gewicht in den 1,412 Gr. des untersuchten Salzes 0,594 Gr. + 0,2886 Gr. = 0,8826 Gr. beträgt.

Die stöchiometrische Formel dieses Salzes ist daher:

$$\dot{K}\,\overline{T} + \dot{L}\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 2656{,}665.$$

Das Verhältniss der Bestandtheile ist:

		Versuch	Theorie
Kali . . .	0,3130	22,167	22,205
Lithion . .	0,0924	6,544	6,709
Weinsteinsäure	0,8826	62,506	62,537
Wasser . .	0,1230	8,711	8,468
	1,4110.	99,928.	100.

Weinsteinsaures Natronlithion mit Wasser.

Dieses Salz wurde wie das vorige bereitet; es liefert keine deutliche Krystalle.

1,841 Gr. des krystallisirten Salzes verloren durch Austrocknen mittelst der Luftpumpe 0,284 Gr. Wasser. Das rückständige Salz gab durch Verbrennen und Glühen einen Rückstand von 0,770 Gr. Diese kohlensauren Salze wurden in salzsaurem Wasser aufgelöst, der Auflösung wurde Phosphorsäure und kohlensaures Natron im Ueberschuss zugesetzt, dieselbe verdunstet, die trockne Salzmasse auf einem Filter mit kaltem Wasser übergossen, das ungelöst zurückbleibende

phosphorsaure Natronlithion wurde mit kleinen Portionen kalten Wasser ausgewaschen und getrocknet, es wog 0,982 Gr. Da 100 Th. dieses Doppelsalzes 12,324 Lithion enthalten, so zeigt die gewonnene Menge 0,121 Gr. Lithion an = 0,307 Gr. kohlensaures Lithion. Da nun die Gesammtmasse der oben angeführten Carbonate 0,770 Gr. betrug, so bleiben nach Abzug des eben gefundenen kohlensauren Lithions 0,463 Gr. kohlensaures Natron übrig, die 0,271 Gr. Natron anzeigen. Der Rest von 1,165 Gr. ist für die Weinsteinsäure zu rechnen.

Die stöchiometrische Formel dieses Salzes ist:

$$\dot{Na}\,\bar{T} + \dot{L}\,\bar{T} + 4\,\dot{H} = 2682{,}604.$$

Das Salz enthält:

	Versuch		Theorie
Natron . . .	0,271	14,720	14,571
Lithion . . .	0,121	6,573	6,724
Weinsteinsäure	1,165	63,281	61,933
Wasser . . .	0,284	15,426	16,772
	1,841.	100.	100.

Weinsteinsaures Ammoniak mit Wasser.

Dieses Salz wird durch Verdunsten einer mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirten Auflösung von Weinsteinsäure, gegen Ende unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, erhalten. Es ist weiss, krystallinisch, in Wasser sehr leicht löslich. Ueber seine Krystallisation bemerke ich folgendes *) Krystallsystem ein- und zweigliedrig. Bei einer geschobenen vierseitigen Säule von 69° 20′ und 110° 40′ ungefähr ist die vordere schiefe Endfläche auf die stumpfe Seitenkante unter 92° 26′ und die hintere schiefe Endfläche unter 127° 24′ aufge-

*) Diese und die folgenden krystallographischen Bestimmungen verdanke ich meinem Freunde dem Herrn Professor Dr. Neumann. Dulk.

setzt; die Ecken, welche von zwei Säulenflächen und den beiden schiefen Endflächen gebildet werden, sind durch Flächen abgestumpft, welche in dieser Art Systeme den Namen „Rhomboidflächen“ führen. Herrschend sind die beiden schiefen Endflächen, so dass sie die unsymmetrische Säule der ein- und zweigliedrigen Form bilden, welchen die Abstumpfung der stumpfen Seitenkanten des Hendyoëder hinzutritt. Dieser Abstumpfung parallel geht ein sehr vollkommner Blätterdurchgang.

1,145 Grm. der gepülverten und durch Pressen zwischen Fliesspapier von mechanisch anhängendem Wasser befreiten Krystalle wurden mit 1,300 Gr. Bleioxyd und etwas Wasser gemengt, und durch Hülfe der Wärme und der Luftpumpe ausgetrocknet. Die Masse, welche zuvor 2,445 Gr. wog, betrug noch 2,053 Gr., so dass 0,392 Grm. Ammoniak und Wasser entwichen waren. Die rückständige Masse von 2,035 Gr. musste folglich aus 1,300 Gr. Bleioxyd und 0,753 Gr. Weinsteinsäure bestehen. Hieraus ergiebt sich, dass in 100 Th. des Salzes 34,236 Ammoniak und Wasser und 65,764 Weinsteinsäure sich finden müssen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurden 3,176 Gr. des, wie oben angeführt, von mechanisch anhängendem Wasser befreiten Salzes in einem Retörtchen mit kaustischer Kalilösung übergossen und bei mässigem Feuer destillirt. Das sich verflüchtigende Ammoniakgas wurde vorsichtig in salzsaurem Wasser aufgefangen. Diese Flüssigkeit hinterliess nach Verdunsten 1,598 Gr. Chlorammonium, welche mithin in den angewandten 3,176 Gr. des Salzes 0,512 Gr. Ammoniak anzeigen.

Die stöchiometrische Formel dieses Salzes ist folglich:

$$NH^3\bar{T} + 2\dot{H} = 1270,141.$$

Digitized by Google

	Versuch		Theorie
Ammoniak . .	0,185	16,157	16,886
Weinsteinsäure .	0,753	65,764	65,403
Wasser . . .	0,207	18,079	17,711
	1,145.	100.	100.

Doppeltweinsteinsaures Ammoniak mit Wasser.

Wenn man auf eine Auflösung von Weinsteinsäure langsam eine Auflösung von weinsteinsaurem Ammoniak herabfliessen lässt, so bilden sich an der Gränze beider Flüssigkeiten schuppigte Krystalle. Dieses Salz ist weiss, krystallinisch, in Wasser schwerlöslich.

Die Analyse dieses Salzes wurde auf ähnliche Weise wie die des vorigen angestellt. Sie ergab die stöchiometrische Formel:

$$NH^3\,\bar{T}^2 + \dot{H} \text{ oder } NH^3\,\bar{T} + \dot{H}\,\bar{T} = 1988{,}368.$$

	Versuch	Theorie
Ammoniak . .	10,678	10,786
Weinsteinsäure .	84,661	83,557
Wasser . . .	4,661	5,657
	100.	100.

Weinsteinsaures Ammoniak-Kali mit Wasser.

Dieses Salz wird durch Neutralisation des Weinsteins mit kohlensaurem Ammoniak bereitet. Es bildet durchscheinende Krystalle, die an der Luft Wasser und Ammoniak verlieren und undurchsichtig werden. Das Salz ist in Wasser leichtlöslich.

Die Bestimmung des Kaligehaltes geschah auf folgende Weise. 3,136 Gr. des durch Pressen zwischen Druckpapier vom Wasser möglichst befreiten Salzes wurden geglühet, der Rückstand noch mit etwas kohlensaurer Ammoniakauflösung übergossen und mässig erhitzt. Es resultirten 0,984 Gr. koh-

Digitized by Google

lensaures Kali = 0,670 Gr. Kali. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile geschah auf ähnliche Weise wie bei den vorigen Salzen.

Dieses Doppelsalz ist nach den Resultaten der Analyse:

$$\dot{K}\,\overline{T} + N\,H^3\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 2690{,}764.$$

Es enthält

	Versuch	Theorie
Kali	21,351	21,924
Ammoniak . .	7,839	7,971
Weinsteinsäure	63,002	61,745
Wasser . . .	7,808	8,360
	100.	100.

Weinsteinsaurer Baryt.

Weinsteinsäure bringt in Barytwasser einen Niederschlag hervor von einem neutralen, weissen, pulvrigten, in Wasser schwerlöslichem Salze.

1,343 Grm. des durch Pressen zwischen Druckpapier von anhängendem Wasser befreiten Salzes verloren auf einem warmen Sandbade und mittelst der Luftpumpe 0,072 Gr. Wasser. Die rückständigen 1,271 Gr. hinterliessen nach heftiger Glühhitze 0,869 Gr. kohlensauren Baryt = 0,674 Gr. reinen Baryt.

Für dieses Salz ergiebt sich die Formel $\dot{Ba}\,\overline{T} + \dot{H} =$ 1900,067. Es enthält:

	Versuch		Theorie
Baryt	0,674	50,186	50,360
Weinsteinsäure .	0,597	44,453	43,720
Wasser	0,072	5,361	5,920
	1,343.	100.	100.

Weinsteinsaurer Kali-Baryt mit Wasser.

Eine Auflösung von Weinstein wird mit Barytwasser vermischt; durch langsames Verdunsten der Flüssigkeit erhält man ein pulvrigtes, neutrales, in Wasser schwerlösliches Salz.

Digitized by Google

1,218 Grm. auf oben bemerkte Weise getrockneten Salzes verloren 0,066 Gr. Wasser. Es wurde darauf bis zur Weisse des Rückstandes gebrannt, dieser in Salzsäure aufgelöst und der Baryt vom Kali durch Schwefelsäure geschieden. Das schwefelsaure Kali wog 0,382 Gr. = 0,207 Gr. Kali, der schwefelsaure Baryt 0,511 Gr. = 0,335 Baryt. Der Rest von 0,610 Gr. ist für Weinsteinsäure zu rechnen.

Die stöchiometrische Formel dieses Doppelsalzes ist also:

$$\dot{K}\,\overline{T} + \dot{B}a\,\overline{T} + 2\,\dot{\text{H}} = 3433{,}170.$$

Es enthält

	Versuch		Theorie
Kali	0,207	16,995	17,183
Baryt	0,335	27,504	27,871
Weinsteinsäure .	0,610	50,082	48,393
Wasser . . .	0,066	5,419	6,553
	1,218.	100.	100.

Weinsteinsaures Natron-Baryt mit Wasser.

Durch Vermischen der Auflösungen von *Tartarus natronatus* und Chlorbaryum wird ein krystallinisches, in Wasser schwerlösliches Pulver gefällt.

Dieses Salz wurde auf dieselbe Weise wie das vorige analysirt. Es ergab sich darnach die Formel:

$$\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{B}a\,\overline{T} + 2\,\dot{\text{H}} = 3234{,}151.$$

Die Bestandtheile dieses Doppelsalzes sind:

	Versuch	Theorie
Natron	11,815	12,087
Baryt	29,338	29,587
Weinsteinsäure . .	53,021	51,371
Wasser	5,822	6,955
	100.	100.

Digitized by Google

Weinsteinsaurer Strontian mit Wasser.

Strontianwasser wird mit Weinsteinsäure neutralisirt, die Auflösung giebt bei langsamen Verdunsten durchscheinende Krystalle von nachstehender Form: System zwei- und zweigliedrig; kleine rechwinkligt vierseitige Tafeln mit zugeschärften Rändern. 1 Theil des Salzes erfordert 147,8 Th. Wasser von 12,5° R. zur Auflösung.

1,497 Gr. des zwischen Druckpapier gepressten Salzes verloren durch Wärme und mittelst der Luftpumpe 0,322 Gr. Wasser. Das trockne Salz wurde dann gebrannt und gab 0,734 kohlensauren Strontian = 0,514 Strontian.

Das untersuchte Salz lässt sich stöchiometrisch bezeichnen durch: $\dot{Sr}\,\overline{T} + 4\dot{H} = 1927,912$.

Es besteht aus

	Versuch		Theorie
Strontian . .	0,514	34,335	33,574
Weinstein . .	0,661	44,155	43,089
Wasser . .	0,322	21,510	23,337
	1,497.	100.	100.

Vauquelin führt an, durch Vermischen heisser Auflösungen von salpetersaurem Strontian und weinsteinsaurem Kali, ein weisses krystallinisches Pulver erhalten zu haben, aus 52,88 Strontian und 47,12 Weinsteinsäure bestehend. Dieses stimmt aber mit den stöchiometrischen Verhältnissen gar nicht überein, wahrscheinlich war das von Vauquelin untersuchte Salz kein reiner weinsteinsaurer Strontian; denn durch Vermischen und Verdunsten der beiden angeführten Salzlösungen erhielt ich Krystalle, die weinsteinsauren Strontian und salpetersaures Natron enthielten.

Weinsteinsaurer Kali-Strontian mit Wasser.

Dieses Salz wird wie der weinsteinsaure Kali-Baryt bereitet, dem es auch ähnlich ist.

2,013 Gr. gaben auf mehrangeführte Weise 0,136 Wasser;

und hinterliessen durch nachheriges Glühen einen Rückstand von 1,140 Gr., durch Auslaugen desselben wurden 0,548 Gr. kohlensaures Kali erhalten, das zurückgebliebene kohlensaure Strontian wog nach dem Glühen 0,587 Gr. = 0,373 Gr. Kali und 0,411 Gr. Strontian. Der Rest von 1,093 Gr. ist für Weinsteinsäure zu rechnen.

Die stöchiometrische Formel dieses Salzes ist daher:

$$\dot{K}\overline{T} + \dot{Sr}\overline{T} + 2\dot{H} = 3123,575.$$

Es enthält:

	Versuch		Theorie
Kali	0,373	18,530	18,886
Strontian . .	0411	20,417	20,722
Weinsteinsäure	1,093	54,297	53,190
Wasser . . .	0,136	6,756	7,202
	2,013	100.	100.

Weinsteinsaures Natron-Strontian mit Wasser.

Durch Neutralisation einer Auflösung von doppeltweinsteinsaurem Natron mit Strontianwasser und Verdunsten der Auflösung entsteht eine gummiartige, dem deutschen Boraxweinstein ähnliche, salzige Masse, die in heissem Wasser in allen Verhältnissen auflöslich zu seyn scheint; bei 12,5° R. löst sich 1 Th. Salz in 1,4 Th. Wasser.

2,262 Gr. des in einem Mörser zerriebenen Salzes wurden auf warmen Sand in einem Tiegelchen unter die Klocke der Luftpumpe gebracht. Das Salz wurde in der Wärme flüssig und beim Verdünnen der Luft erhob sich das Wasser in Dünsten, so dass das Salz fast über den Rand des Tiegelchens stieg und die Luftverdünnung nur sehr allmälig vorgenommen werden konnte. Der Wasserverlust betrug 0,182 Gr. Das Salz wurde darauf bis zur Weisse gebrannt, das Gewicht der Carbonate betrug 1,210 Gr. Wasser nahm daraus 0,520 Gr. kohlensaures Natron auf, = 0.305 Gr. Natron. Der ungelöste

Rückstand mit dem Filter verbrannt, gab 0,675 Gr. kohlensauren Strontian = 0,473 Gr. Strontian. Für die Weinsteinsäure bleiben übrig 1,302 Gr.

Die Formel dieses Salzes würde seyn $\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{S}r\,\overline{T} + 2\,\dot{H} = 2924{,}555$.

Es enthält

	Versuch		Theorie
Natron	0,305	13,484	13,366
Strontian	0,473	20,910	22,133
Weinsteinsäure . .	1,302	57,560	56,809
Wasser	0,182	8,046	7,692
	2,262.	100.	100.

Ich glaube, dass das Wasser nicht zu der chemischen Constitution dieses Salzes gehört; vielleicht ist es zufällig, dass das Salz durch Hülfe der Wärme in der kleinsten Menge Wasser zerfliessend nur so viel Wasser beim Auskochen vor dem Gebrauch der Luftpumpe zurückhält, als zur chemischen Constitution des Salzes zu gehören scheint, obgleich ihm alles Wasser nur durch Hülfe der Luftpumpe entzogen werden kann.

Wie dem auch sey, so halte ich es nicht für überflüssig, das Verhältniss der Bestandtheile dieses Salzes im wasserleeren Zustande anzuführen:

Es ist nämlich $\dot{N}a\,\overline{T} + \dot{S}r\,\overline{T} = 2699{,}596$.

	Versuch		Theorie
Natron	0,305	14,663	14,480
Strontian	0,473	22,741	23,977
Weinsteinsäure . .	1,302	62,596	61,543
	2,080.	100.	100.

Dass eine zu geringe Menge Natron gefunden wurde, liegt in der Auflöslichkeit des kohlensauren Strontians in dem Wasser, welches zum Auslaugen des kohlensauren Natrons diente.

Digitized by Google

Doppeltweinsteinsaurer Kalk mit Wasser.

Wenn man eine Auflösung von Weinsteinsäure in Kalkmilch tröpfelt, so wird dieses durch den sich bildenden weinsteinsauren Kalk trübe, durch einen weitern Zusatz von Weinsteinsäure wird die Flüssigkeit aber hell, indem der fast unlösliche weinsteinsaure Kalk in löslicheren sauren weinsteinsauren Kalk verändert wird. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich aber nach einiger Zeit das hinreichend bekannte neutrale Salz in Krystallen aus, so dass das feste saure Salz noch unbekannt blieb. Diese Wirkung rührt daher, dass beide Bestandtheile des Salzes, der Kalk und die Weinsteinsäure gezwungen werden, wegen der Schwerlöslichkeit des neutralen Salzes, zu diesem zu krystallisiren und aus der Auflösung sich abzuscheiden; es liess sich erwarten, dass sie auch zu dem sauren Salze zusammen treten würden, wenn bei beschleunigter Verdunstung ein solches Verhältniss unterhalten würde, dass auch das löslichere saure Salz nicht mehr aufgelöst bleiben könnte. In der That liess sich nach dieser Methode das Salz in Krystallen erhalten. Sehr oft entstehen aber die Krystalle des Tartrates und Bitartrates zugleich, besonders wenn die Auflösung nicht hinreichend verdunstet war; durch die Krystallform lassen sich aber beide unterscheiden.

Das saure Salz ist weiss, seine Krystallform folgende: System zwei- und zweigliedrig, eine geschobene vierseitige Säule mit gestreiften und gewölbten Seitenflächen; diese Säule ist zugespitzt durch ein schief aufgesetztes Octaeder, so dass dessen stumpfe Endkanten auf die scharfen Seitenkanten der Säule stehen; die stumpfen Endkanten dieses Octaeders gerad abgestumpft; Neigung in den stumpfen Endkanten etwa 153° und in den scharfen Endkanten 82° 50′.

In heissem Wasser löst sich dieses Salz reichlicher als in kaltem. Aus der heissen Auflösung scheiden sich beim Er-

Digitized by Google

kalten Krystalle ab. Die Auflösung röthet Lackmuspapier. 100 Th. Wasser von 12,5° R. lösen 0,710 Salz.

Die Analyse dieses Salzes wurde durch Verbrennen u. s. w. einer gewogenen Menge Salz ausgeführt. Die stöchiometrische Formel ist $\dot{C}a\,\overline{T}\,2 + \dot{H}$ oder $\dot{C}a\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} =$ 2129,913.

Es enthält

	Versuch	Theorie
Kalk	17,442	16,715
Weinsteinsäure . .	82,558	78,004
Wasser		5,281
	100.	100.

Die etwas grössere Menge Kalk rührt wahrscheinlich davon her, dass bei dem sauren Salze noch ein Rückhalt neutrales Salz befindlich war.

Weinsteinsaure Bittererde mit Wasser.

Kohlensaure Magnesia, im Ueberschuss, wird mit Auflösung von Weinsteinsäure erwärmt. Die noch warm filtrirte Auflösung hinterlässt nach langsamen Verdunsten eine krystallinische Salzkruste. Das Salz ist weiss, geschmacklos, in Wasser schwerlöslich. 100 Th. Wasser lösen bei 12,5° R. 0,81 Th. des Salzes auf. 3,167 Gr. des Salzes verloren durch Hülfe der Wärme und der Luftpumpe 0,928 Gr. Wasser. Durch Glühen des Rückstandes wurden 0,559 Gr. Magnesia erhalten, so dass mithin 1,680 Gr. für die Weinsteinsäure zu rechnen sind. Die gebrannte Magnesia gab durch Schwefelsäure 0,640 Gr. Sulfat. Die Formel für dieses Salz ist mithin: $\dot{M}g\,\overline{T} + 4\,\dot{H} =$ 1538,978.

Es enthält

	Versuch	Theorie
Bittererde	17,651	16,792
Weinsteinsäure . .	53,047	53,972
Wasser	29,302	29,236
	100.	100.

Digitized by Google

Doppeltweinsteinsaure Bittererde.

Kohlensaure Magnesia wird mit einer angemessenen Menge überschüssiger aufgelöster Weinsteinsäure behandelt. Die filtrirte Auflösung lieferte beim Verdunsten eine krystallinische Salzkruste. Dieses Salz ist auflöslicher als das vorige. Bei 12,5° R. lösen 100 Theile Wasser 1,893 Theile des Salzes.

Die Analyse dieses Salzes, auf ähnliche Art wie die vorige angestellt, ergab die Formel $\dot{Mg}\,\overline{T}^2 + \dot{H}$ oder $\dot{Mg}\,\overline{T} + \dot{H}\,\overline{T} = 2032,247$.

Folglich:

	Versuch	Theorie
Bittererde	12,878	12,713
Weinsteinsäure . .	87,122	81,752
Wasser		5,535
	100.	100.

Weinsteinsaure Kali-Bittererde.

Eine kochende Auflösung von doppeltweinsteinsaurem Kali wird mit kohlensaurer Magnesia neutralisirt, während des Verdunstens scheidet sich ein Salz in kleinen Krystallen ab, welches nicht hygroskopisch ist. Die rückständige Flüssigkeit liefert eine nicht krystallisirbare gummiartige Masse.

1,995 Gr. des krystallisirten Salzes verloren durch Austrocknen auf mehrerwähnte Weise 0,506 Gr. Wasser. Die rückständige Masse wurde mit Schwefelsäure vorsichtig, weil sie sehr aufblähet, gebrannt. Wenn man den Zusatz von Schwefelsäure unterlässt, so kann man nicht vermeiden, dass mit der entweichenden Kohlensäure nicht auch einzelne Partikeln von Bittererde mit fortgerissen werden. Der weisse Rückstand wurde wieder mit einigen Tropfen Schwefelsäure vermischt, um den Theil der Bittererde, der während des Erhitzens etwas Schwefelsäure verloren haben konnte, wieder in schwefelsaure Bittererde zu verwandeln, und die überschüssige Schwe-

Digitized by Google

felsäure durch neues Erhitzen entfernt. Die Menge des schwefelsauren Kali und der schwefelsauren Bittererde betrug 1,066 Gr. Dieses Salzgemisch wurde in Wasser aufgelöst, die Schwefelsäure durch essigsauren Baryt abgeschieden, die Flüssigkeit nach Abfiltriren des schwefelsauren Baryts zur Trockne abgeraucht und die erhaltenen essigsauren Salze durch Glühen in Kohlensäure verwandelt. Diese wurden mit heissem Wasser ausgezogen, das Gewicht des durch Abrauchen der Auflösung u. s. w. erhaltenen kohlensauren Kali betrug 0,511 Grm. = 0,348 Gr. Kali. Die aufgelösten Carbonate von Baryt und Bittererde wurden in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und durch Schwefelsäure in Sulfate verwandelt. Der schwefelsaure Baryt blieb ungelöst, das Gewicht der schwefelsauren Bittererde wurde durch Verdunsten der Auflösung u. s. w. bestimmt. Es war 0,410 Gr. = 0,139 Gr. Bittererde. Die fehlenden 1,002 Gr. geben die Menge der Weinsteinsäure an.

Das untersuchte Salz ist also $\dot{K}\bar{T} + \dot{Mg}\bar{T} + 8\,\dot{H} =$ 3409,523 und enthält:

	Versuch	Theorie
Kali	17,444	17,302
Bittererde	6,967	7,577
Weinsteinsäure . .	10,226	48,729
Wasser	25,363	26,392
	100.	100.

Weinsteinsaure Natron-Bittererde.

Wenn Auflösungen von Chlormagnium und *Tartarus natronatus* mit einander vermischt werden, so findet keine Trübung Statt. Durch Verdunsten der Flüssigkeit aber scheiden sich Krystalle von weinsteinsaurer Natron-Bittererde ab, die durch Auswaschen mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten Chlornatrium gereinigt werden. Diese Krystalle ver-

Digitized by Google

wittern an der Luft und zeigen folgende Formen: System zwei- und eingliedrig; eine geschobene vierseitige Säule von ohngefähr 129° und 51°, mit abgestumpfter scharfer Seitenkante, mit einer schiefen Endfläche auf die scharfe Seitenkante etwa unter 103° aufgesetzt. Die Kanten dieser schiefen Endflächen mit den Säulenflächen sind abgestumpft, und zwar so, dass eine vordere und eine hintere dieser Abstumpfungsflächen, die auf derselben Seite liegen, sich schneiden in einer Kante, die parallel mit der geraden Abstumpfung der scharfen Seitenkante des Hendyoëder ist.

Die Analyse dieses Salzes wurde wie beim vorhergehenden angestellt. Sie gab die Formel $\dot{Na}\overline{T} + \dot{Mg}\overline{T} + 10\,\dot{H}$ = 3435,460.

Es enthält nämlich

	Versuch	Theorie
Natron	12,312	12,378
Bittererde	6,720	7,520
Weinsteinsäure . .	48,495	48,361
Wasser	32,473	33,741
	100.	100.

Weinsteinsaures Eisenoxydul.

Dieses Salz lässt sich auf zweifache Weise bereiten. Man behandelt entweder eine überschüssige Quantität Eisenfeile mit Weinsteinsäure-Auflösung, oder man vermischt eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Weinsteinsäure. Im letzten Falle kann man das Eisenoxydulsulphat, wenn die Auflösung nicht concentrirt, mit der Weinsteinsäure vermischen; in der Wärme und beim Abrauchen aber tritt Zersetzung ein, weil alsdann die Schwefelsäure weniger von dem Eisenoxydul angezogen wird als die Weinsteinsäure, die ein fast unlösliches Salz mit dem Eisenoxydul bildet.

Das weinsteinsaure Eisenoxydul ist weiss, pulvrigt, erscheint auch unter dem Mikroskop nicht krystallinisch. 100

Digitized by Google

Theile Wasser von 12,5° R. lösen nur 0,887 dieses Salzes auf. Nach **Bucholz** soll 1 Theil Salz in 426 warmen und in 402 kaltem Wasser löslich seyn, welches von meinem Versuche sehr abweicht. Es darf aber nicht unbemerkt bleiben, dass das Oxydulsalz stets etwas Oxydsalz enthält, welches sich während des Verdampfens und Trocknens bildet. Zu meinen Versuchen wurde daher auch nur die Flüssigkeit der zweiten Abkochung genommen.

1,450 Gr. des trocknen Salzes, aus metallischem Eisen und Weinsteinsäure bereitet, wurden mittelst der Luftpumpe und Wärme getrocknet. Man muss sich hierbei hüten, dass nicht einzelne Partikeln des Salzes zerstört werden, weil dadurch alsbald ein Funken in der Masse selbst entsteht und das ganze Salz zum Glühen kömmt. Das Salz hatte bei diesem Versuch keinen Gewichtsverlust erlitten. Die Masse wurde darauf unter Zusatz von etwas Salpetersäure gebrannt und gab 0,560 Gr. Eisenoxyd = 0,503 Grm. Eisenoxydul. Der Verlust von 0,947 Grm. zeigt folglich den Gehalt der Weinsteinsäure an.

Dieses Salz erhält hiernach die Formel $Fe\,\overline{T} = 1269{,}920$.

Es besteht aus:

	Versuch	Theorie
Eisenoxydul . . .	34,690	34,586
Weinsteinsäure . .	65,310	65,414
	100.	100.

Nach **Bucholz** enthält das weinsteinsaure Eisenoxydul $13\frac{8}{0}$ Krystallwasser, welches aber mit keinem stöchiometrischen Verhältniss übereinkömmt. Würde das Salz 1 Atom Wasser enthalten, so müssten sich 8,137 und würde es 2 Atome enthalten, so würden sich 15,109 Procent Wasser darin finden müssen. Ich analysirte deshalb auch das aus schwefelsaurem Eisenoxydul mit Weinsteinsäure dargestellte Salz.

Es bestand aus:

Eisenoxydul	34,195
Weinsteinsäure . . .	65,608
Wasser	00,197
	100.

Es lässt sich daher schliesen, dass dieses Salz kein chemisch gebundenes Wasser enthalte.

Weinsteinsaures Eisenoxyd.

Eine überschüssige Menge frischgefällten Eisenoxydhydrats wurde mit Weinsteinsäureauflösung behandelt. Durch Verdunsten der Auflösung entstand ein grünlich gelb gefärbtes Salz, welches durchaus nicht hygroskopisch war. Vom Wasser wird dieses Salz nicht unzersetzt aufgelöst, es zerfällt dadurch in ein lösliches saures und in ein fast unlösliches basisches Salz.

Die Formel für dieses Salz ergab sich nach der Analyse, die ähnlich der des vorigen Salzes ausgeführt wurde, zu:

$\dddot{Fe}\,\bar{T}^3 = 3470{,}547$. Es enthält:

	Versuch	Theorie
Eisenoxyd . . .	26,751	28,192
Weinsteinsäure . .	70,305	71,808
Wasser	2,944	—
	100.	100.

Aus 1,912 Grm. des ausgetrockneten Salzes wurde das Verhältniss gefunden 27,563 Eisenoxyd auf 72,437 Weinsteinsäure.

Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali.

Dieses Salz lässt sich bereiten, indem man entweder frischgefälltes Eisenoxydhydrat oder metallisches Eisen mit Weinstein und Wasser digerirt. Die filtrirte Auflösung wird so oft abgeraucht, bis sie beim jedesmaligen Wiederauflösen keinen Rückstand mehr giebt.

Digitized by Google

Das weinsteinsaure Eisenoxydkali ist bräunlich grün, zerfliesst leicht an der Luft, kann aber durch anhaltendes Austrocknen vollkommen wasserfrei erhalten werden.

1,925 Gr. des wasserleeren Salzes wurden geglühet. Da das Salz während des Glühens sehr aufschwillt, so muss man es vorher in einer Platinschaale allmälig erhitzen, und darauf erst in den Tiegel bringen. Durch Auslaugen der geglüheten, 1,135 Grm. wiegenden, Masse wurden 0,879 Gr. kohlensaures Kali erhalten und 0,245 Gr. Eisenoxyd.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende quantitative Verhältnisse:

Kali	0,599	31,117
Eisenoxyd	0,245	12,727
Weinsteinsäure . .	1,081	56,156
	1,925.	100.

Da diese Resultate indess mit den stöchiometrischen Verhältnissen nicht übereinzustimmen schienen, so wurde die Analyse noch zweimal wiederholt.

Es ergaben sich dadurch:

Kali	30,540	31,261
Eisenoxyd . . .	12,632	12,990
Weinsteinsäure . .	56,828	55,749
	100.	100.

Hieraus würde sich die Formel entwickeln: $\dot{K}^4 \dddot{Fe} \overline{T}^5$ oder $4 \dot{K} \overline{T} + \dddot{Fe} \overline{T} = 7491{,}625$.

Es enthält das Salz:

	Mittel der Analysen	Theorie
Kali	30,973	31,497
Eisenoxyd . . .	12,783	13,060
Weinsteinsäure . .	56,244	55,443
	100.	100.

Die Sättigungscapacität der Weinsteinsäure gleicht be-

Digitized by Google

kanntlich ⅕ ihres Sauerstoffs. Dieses Verhältniss findet sich auch in dem Eisenoxydsalze, worin 1 Atom Eisenoxyd, welches 3 Atome Sauerstoff enthält, mit 3 Atomen Weinsteinsäure verbunden sind; 1 Atom Weinsteinsäure aber enthält 5 Atome Sauerstoff. In dem eben analysirten Doppelsalze aber ist kein neutrales, sondern ein basisches weinsteinsaures Eisenoxyd enthalten, welches sich deshalb bildet, weil die dem Weinstein entzogene Weinsteinsäure mit dem Eisenoxyde ein unlösliches basisches Salz darzustellen strebt, welches von dem weinsteinsauren Kali aufgenommen wird. Wenn daher $4\,\dddot{\mathrm{Fe}}$ auf $4\,\dot{\mathrm{K}}\bar{\mathrm{T}}^{2}$ (Weinstein) wirken, so muss man annehmen, dass $4\,\dot{\mathrm{K}}\bar{\mathrm{T}} + 4\,\dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$ entstehen, die sich zum Doppelsalze verbinden. Wird nun die Salzmasse in Wasser aufgelöst, so tritt eine Zersetzung ein, $1\,\dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$, ein an sich unlösliches basisches Doppelsalz, wird abgeschieden und es bleiben vielleicht in dem Doppelsalze $4\,\dot{\mathrm{K}}\bar{\mathrm{T}} +$ mit $3\,\dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$ verbunden. Durch wiederholtes Auflösen und Filtriren wird endlich noch so viel von $\dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$ ausgeschieden, dass endlich $4\,\dot{\mathrm{K}}\bar{\mathrm{T}} + \dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$ übrig bleibt, in welchem Doppelsalze das basische Eisenoxyd nunso fest verbunden ist, dass durch ferneres Auflösen stets eine klare Flüssigkeit erhalten wird. Es ist hiernach wahrscheinlich, dass das von mir untersuchte Doppelsalz keinesweges die einzige Verbindung ist, in welchem die beiden dasselbe constituirenden Salze sich vereinigen können. Das Salz, welches Ure untersuchte und worin er, ausser Weinsteinsäure, 18 Kali, 35 Eisenoxyd und 4 Wasser fand, dürfte $\dot{\mathrm{K}}\bar{\mathrm{T}} + \dddot{\mathrm{Fe}}\bar{\mathrm{T}}$ gewesen seyn; denn ein solches Salz müsste nach der Berechnung dieser Formel enthalten 18,265 Kali, 30,294 Eisenoxyd und 51,441 Weinsteinsäure.

Nach Geiger sollen Schwefel-, Salpeter-, Salz- und Essigsäure aus diesem Doppelsalze keinen Weinstein, sondern nur Eisenoxyd fällen, weshalb er vermuthet, dass in

Digitized by Google

diesem Salze, dessen stöchiometrische Constitution noch unbekannt war, das Eisenoxyd die Rolle einer Säure übernehme und mit dem Kali verbunden sey, also dass durch irgend eine Säure die schwächere Säure, nämlich das Eisenoxyd, abgeschieden werde. Die Sache verhält sich aber nicht so. Wenn man eine Säure in die Auflösung des Doppelsalzes tröpfelt, so zersetzt sie das weinsteinsaure Kali, indem die stärkere Säure mit dem Kali sich verbindet, wodurch das basische weinsteinsaure Eisenoxyd, welches in dem Doppelsalze vorher mit dem weinsteinsauren Kali verbunden war, abgeschieden und als unlöslich in Wasser gefällt wird. Bei diesem Vorgange verbindet sich wahrscheinlich die vom Kali geschiedene Weinsteinsäure mit dem Eisenoxyde zu einem in Wasser löslichen neutralen weinsteinsaurem Eisenoxyde, worin der Grund liegen dürfte, dass auch bei dem vorsichtigsten Zutröpfeln von Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. das basische weinsteinsaure Eisenoxydsalz nicht gänzlich ausgeschieden werden kann. Dass übrigens der Niederschlag kein reines Eisenoxyd, sondern basisches weinsteinsaures Eisenoxyd sey, zeigt deutlich die schwarze Farbe, die dieser Niederschlag beim Erhitzen annimmt und der dabei sich verbreitende Geruch nach Brenzweinsteinsäure.

Weinsteinsaures Antimonoxyd.

Das Antimonoxyd wird zwar von der Weinsteinsäure nach anhaltendem Digeriren und Kochen aufgelöst; es gelingt aber nicht, ein krystallinisches Salz zu bereiten. Die untersuchte zerfliessliche Masse schien ein saures Salz zu seyn, über dessen stöchiometrische Constitution ich aber keine Gewissheit erlangen konnte.

Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali.

Dieses Salz ist zwar von Wallquist sorgfältig unter-

sucht worden, dennoch habe ich dasselbe einer neuen Analyse unterworfen.

2,442 Gr. des krystallisirten Salzes verloren beim Austrocknen durch Wärme und mittelst der Luftpumpe 0,144 Gr. Durch Schwefelwasserstoff wurden aus der Auflösuug 1,219 Gr. Schwefelantimon gefällt, welche 1,052 Gr. Antimonoxyd entsprechen. Die vom Schwefelantimon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte 1,335 Gr. Weinstein, die 0,333 Gr. Kali und 0,938 Gr. Weinstein enthalten.

Die Formel für den Brechweinstein ist hiernach:

$$\dot{K}\,\bar{T} + \dddot{Sb}\,\bar{T} + 2\,\dot{H} = 4389,194.$$

Er enthält

	Versuch	Theorie
Antimonoxyd . .	43,080	43,582
Kali	13,636	13,440
Weinsteinsäure . .	38,411	37,853
Wasser	5,897	5,125
	101,024.	100.

Nach der von **Wallquist** angestellten Analyse sind in diesem Salze enthalten:

Antimonoxyd	42,99
Kali	13,26
Weinsteinsäure	38,61
Wasser	5,14
	100.

Gegen Säuren verhält sich das weinsteinsaure Antimonoxyd-Kali eben so wie das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bringen darin Niederschläge hervor, die man für Verbindungen der angewandten Säure mit dem Antimonoxyd gehalten hat. Es finden hier aber in der That dieselben Erfolge statt, die wir beim weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali beobachtet haben. Denn

Digitized by Google

der durch jene Säuren entstehende Niederschlag ist basisches weinsteinsaures Antimonoxyd, dem indess etwas basisches Salz der angewandten Säure beigemischt ist. In einem dieserhalb angestellten Versuche wurde der Auflösung des Brechweinsteins Salzsäure zugemischt und der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt. Der abfiltrirten Flüssigkeit wurde darauf tropfenweise Salzsäure zugesetzt, und der Niederschlag ebenfalls auf ein Filter genommen und dieses so oft wiederholt, als noch einzelne Tropfen der Säure in der Flüssigkeit eine Trübung hervorbrachten. Es gelang aber nicht, die Flüssigkeit von allem Antimonoxyde zu befreien, Schwefelwasserstoff zeigte darin noch Antimonoxyd an. Der zuerst auf dem Filter gesammelte Niederschlag wurde anhaltend ausgewaschen, das abtröpfelnde Wasser reagirte aber fortwährend auf salpetersaure Silber-Auflösung und wurde durch Schwefelwasserstoff orange gefärbt. Der Rückstand des weissen Niederschlages, dessen Menge sehr verringert worden war, wurde beim Verbrennen schwarz und gab den Geruch nach Brenzweinsteinsäure zu erkennen. Der Niederschlag, welchen Salpetersäure in der Auflösung des Brechweinsteins bewirkt hatte, verhielt sich ähnlich, nachdem er so weit ausgelaugt war, dass das abtröpfelnde Wasser das Lackmuspapier kaum röthete. Er wurde beim Erhitzen schwarz und gab Dämpfe von Brenzweinsteinsäure aus. Die in der Wärme bereitete Auflösung dieses Niederschlages in einer reichlichen Menge Wasser, dem Salpetersäure zugesetzt worden war, gab mit neutralem und basischen essigsaurem Blei Niederschläge von weinsteinsaurem Bleioxyde. Die Niederschläge, welche Mineralsäuren in der Auflösung des Brechweinsteins bewirken, bestehen also aus basischem weinsteinsauren Antimonoxyde und einer basischen Verbindung mit der angewandten Säure, weil das Antimonoxyd mit diesen Säuren, wenn sie nicht im Ueberschuss vorhanden sind, schwerlösliche basische

Digitized by Google

Salze erzeugt. Die Essigsäure aber, welche ein leichtlösliches Salz mit dem Antimonoxyde bildet, bringt gar keine Trübung in der Auflösung des Brechweinsteins hervor. Diese Säure löst, wie es scheint, zugleich das basische weinsteinsaure Antimonoxyd auf, welches aus der Verbindung mit dem weinsteinsauren Kali geschieden wird. Wird der essigsauren Auflösung des Salzes Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, so verschwindet der anfangs entstandene Niederschlag wieder beim Umschütteln des Glases, beim fernern Zusatz von Salpetersäure entsteht zwar noch ein Niederschlag, welcher aber beim Umschütteln nun nicht mehr verschwindet, wiewohl dessen aus basischem weinsteinsauren Antimonoxyde bestehender Theil von zugemischter Essigsäure aufgelöst zu werden scheint.

Schliesslich muss ich noch der Ansicht Wallquist's über die Constitution des Brechweinsteins, der auch Berzelius beistimmt, gedenken. Da das Verhältniss des Sauerstoffs der beiden Basen (des Kali und des Antimonoxydes) zu dem Sauerstoff der beiden Säuren ist = 4 : 10 oder 2 : 5, so könnte der Brechweinstein, und alle Salze, in welchen andere Tartrate mit Antimonoxyd verbunden sind, ein Doppelsalz mit zwei Säuren seyn, in welchem die Basis zwischen der Weinsteinsäure und dem Antimonoxyde, letzteres hier die Rolle einer Säure übernehmend, gleich vertheilt wäre. Mit dieser Theorie sollte auch, wie W. bemerkt, übereinstimmen, dass die Alkalien das Oxyd nicht abscheiden, wie es durch Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure bewirkt werde. Aber das Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der Basen und dem Sauerstoff der Säure lässt sich daraus erklären, dass die Capacität der Weinsteinsäure in den neutralen Salzen keinesweges in dem basischen weinsteinsaurem Antimonoxyde existirt, noch darin existiren kann, und dass in diesem das Verhältniss des Sauerstoffs der Base zu dem der Säure ist = 3 : 5. Alkalien

aber können das Antimonoxyd aus der Auflösung des Brechweinsteins nicht abscheiden, weil in diesem Doppelsalze nicht reines Antimonoxyd, sondern basisch weinsteinsaures Antimonoxyd mit dem weinsteinsauren Kali zu einem löslichen Salze verbunden ist, die Alkalien aber auf das weinsteinsaure Kali keine Action äussern.

In dem weinsteinsauren Antimonoxyd-Kali ist mithin das Antimonoxyd auf dieselbe Weise enthalten, wie in dem weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali, nämlich mit Weinsteinsäure zu einem basischen Salze verbunden, das, obwohl in einem andern Verhältniss, mit dem weinsteinsauren Kali eine Verbindung eingeht, so dass beide Salze, sowohl das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali, als das weinsteinsaure Antimonoxyd-Kali eine ähnliche chemische Constitution besitzen.

Ueber die Zusammensetzung des Brechweinsteins;

von

Rudolph Brandes und Chr. Wardenburg.

I.

Der Brechweinstein ist schon oft der Gegenstand einer analytischen Untersuchung gewesen. Die Resultate der Analysen aber geben die Zusammensetzung dieses Doppelsalzes so verschieden an, dass es nicht möglich ist, über die wahre Mischung desselben dadurch geeigneten Aufschluss zu erhalten. Die Analysen von Thenard *), Barruel **), Drappiez ***) und von Göbel ****) weichen so sehr von ein-

*) Annales de Chim. XLI. 38.

**) Journ. de pharmac. 1808; Trommsd. Journ. XVI. 2 St. 285.

***) Annales générales des sciences phys. II. 215.

****) Brandes Archiv III. 340.

ander ab, dass sie nicht alle richtig seyn können. Drappiez hat Brechweinstein auf sechs verschiedene Weisen dargestellt und alle analysirt. Keine von diesen Analysen hat ein Resultat geliefert, aus welchem die stöchiometrische Zusammensetzung hinreichend gefolgert werden kann. Dasselbe gilt für die von Thenard und von Göbel angestellten Analysen. Wir führen die Resultate dieser Arbeiten hier nicht an; sie finden sich in den citirten Werken und sind auch zusammengestellt in *Brandes's Repertorium für die Chemie als Wissenschaft und Kunst II.* 268. Statt eines für allen wird genügen, wenn wir bemerken, dass der Kaligehalt von 9,8 % (Göbel) bis 16 (Thenard), sogar von 13,5 bis 20 und 25 % (Drappiez) angegeben wird, und dass die Brechweinsteinsorten, welche Drappiez untersuchte, 2 bis 4,5 % Unreinigkeiten (!) enthielten, Kalk, Kieselerde und Eisenoxyd. Diese Brechweinsteinsorten, die Drappiez aus dem Handel gezogen hatte, waren also schlecht genug bereitet. Aber auch einige Arten, die er selbst dargestellt hat, hat er nicht gehörig durch Umkrystallisiren gereinigt, denn es finden sich darin nicht weniger Procente Unreinigkeiten als in den von ihm analysirten Handelssorten, und da diese fremden Beimischungen zum grössten Theil aus Kalk bestanden, so ergiebt sich von selbst, dass die Weinsteinsäure, die er von 35 bis 40 % fand, zum Theil auch an diese Basen noch gerechnet werden muss. Diese Analysen können also kein der Wissenschaft erspriessliches Resultat besitzen.

Eine andere Analyse des Brechweinsteins ist von Wallquist angestellt worden. Er fand darin

Antimonoxyd . . .	42,44
Kali	38,61
Weinsteinsäure	13,26
Wasser	5,14
	99,45.

Digitized by Google

Richard Phillips *) hat 1825 ebenfalls eine neue Analyse des Brechweinsteins bekannt gemacht, welche mit der von Wallquist mehr übereinstimmt als die andern. Er fand im Brechweinstein

Antimonoxyd . .	49,25
Kalibitartrat . . .	43,35
Wasser	7,40
	100.

Der Umstand, die Zweifel über die Zusammensetzung eines Salzes zu heben, welches für die Pharmacie so wichtig ist als der Brechweinstein, bewog uns im vorigen Winter eine Analyse dieses Salzes vorzunehmen. Wegen Mangel an Raum haben wir dieselbe nicht eher in dieser Zeitschrift mittheilen können. Nachdem unsere Untersuchung längst beendet war, erhielten wir die vortreffliche Abhandlung von Dulk über die weinsteinsauren Salze. Wir hielten es für angemessen, unsere Arbeit der vorstehenden Abhandlung anzuschliessen.

II.

Der Brechweinstein, welcher zu den nachfolgenden Versuchen diente, wurde aus dem reinsten Weinstein bereitet. Der Weinstein war durch Zersetzen von reinem kohlensauren Kali mit überschüssiger Weinsteinsäure dargestellt und durch Auflösen in heissem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt. Das Antimonoxyd war durch Behandeln von Antimonmetall mit Salpetersalzsäure, Fällen der Auflösung mit Wasser und Behandeln des Niederschlags mit verdünnter kohlensaurer Kaliauflösung bereitet worden.

A.

592 Gran Weinstein und 478 Gr. Antimonoxyd wurden

*) Annals of Philos. New Series IX. 375.

Digitized by Google

mit Wasser zum Brei angerührt, im Wasserdampfbade erhitzt. Schon nach einer halben Stunde hatte die Masse ein krystallinisch körniges Ansehn angenommen. Nachdem die Digestion noch einige Zeit fortgesetzt worden war, schien die Masse sich nicht mehr zu verändern. Sie wurde mit 6 Unzen Wasser zum Sieden erhitzt, die Auflösung heiss filtrirt. Der ungelöst gebliebene Bodensatz wurde nochmals mit 8 Unzen Wasser ausgekocht, die Flüssigkeit dann ebenfalls abfiltrirt. Sie setzte beim Erkalten noch reichlich Krystalle ab.

Der hiernach noch ungelöst gebliebene Theil war ein gelblichweisses Pulver, worin sich nichts Krystallinisches mehr erkennen liess. Wir setzten demselben noch ein Viertel der oben angegebenen Weinsteinmenge, 148 Gran, hinzu, vermischten dieses mit einer Unze Wasser und digerirten im Wasserdampfbade. Nach einiger Zeit war die pulvrige Beschaffenheit des Antimonoxydes völlig verschwunden. Die Masse wurde jetzt mit 4 Unzen Wasser einigemal ausgekocht und der Rückstand getrocknet. Dieser Rückstand zeigte durchaus kein pulverichtes Antimonoxyd mehr. Er bestand durchaus aus einer spiessigt krystallinischen Salzmasse. Er wurde mit so viel Wasser behandelt als zu seiner Auflösung in der Siedhitze erforderlich war. Er löste sich auch völlig auf, nach dem Erkalten schied sich Weinstein aus, dessen Gewicht 80 Gran betrug; der noch in der Flüssigkeit aufgelöst gebliebene Weinstein ist nicht weiter berücksichtigt. Die sämmtlichen Auflösungen des Brechweinsteins wurden zur Krystallisation gebracht. Sie lieferten bis auf den letzten Tropfen Krystalle.

Der	erste	Anschuss	wog	953 Gran
—	zweite	—	—	128 —
—	dritte	—	—	15 —
—	vierte	—	—	8 —
				1104 Gran.

Digitized by Google

B.

148 Gran Weinstein und 119,75 Gr. Antimonoxyd wurden mit 3 Drachmen Wasser zum Brei angerührt und digerirt. Die Masse wurde erst mit 6, dann mit 2, endlich mit 4 Unzen Wasser ausgekocht. Es blieb ein unkrystallinisches weisses Pulver zurück, welches, mit siedendem Wasser ausgesüsst und getrocknet, 7,5 Gr. wog. Es waren also, nach Abzug dieses Antheils, 112,25 Gr. Antimonoxyd in Brechweinstein verwandelt durch obige Menge Weinstein. Die sämmtlichen Brechweinsteinauflösungen wurden zur Krystallisation gebracht. Sie krystallisirten bis auf den letzten Tropfen.

Der	erste	Anschuss	wog	130 Gran
—	zweite	—	—	105 —
—	dritte	—	—	24,5 —
				259,5 Gran.

III.

a.

25 Gran des in A. erhaltenen Brechweinsteins*) verloren, im Wasserdampfbade erhitzt, nach einer Stunde 0,25 Gr. = 2 Procent. Sie wurden hierauf im Sandbade vier Stunden lang so stark erhitzt als es möglich war, ohne Zersetzung herbeizuführen. Der ganze Gewichtsverlust betrug jetzt 1⅛ Gran = 4,5 Procent. Wir liessen die Hitze noch eine Stunde lang fortwirken. Der Verlust stieg jetzt auf 6,5 Procent. Es schien aber schon ein kleiner Theil des Salzes durch beginnende Zersetzung sich verändert zu haben. Nach noch anderthalbstündiger Erhitzung in derselben Temperatur, während welcher das Salz noch dreimal gewogen wurde, zeigte sich kein weiterer Gewichtsverlust.

---

*) Zu den sämmtlichen Versuchen wurden nur die ersten ausgezeichnet schönen Krystalle genommen.

Demselben Versuche wurden 25 Gr. des in B. erhaltenen Brechweinsteins unterworfen. Der Gewichtsverlust betrug nach vierstündigem Erhitzen im Wasserbade 0,25 Gran = 2 Procent; nach einstündigem Erhitzen im Sandbade im Ganzen 1,25 Gran = 5 Procent. Durch ferneres Erhitzen stieg er auf 6,2 Procent.

b.

I. 25 Gran Brechweinsteinkrystalle aus A. wurden in 6 Unzen Wasser aufgelöst. In die Auflösung wurde ein Strom Schwefelwasserstoffgas geleitet, der Art, dass derselbe aus der Entwicklungsflasche erst in eine Wasser enthaltende Mittelflasche strömen musste. Während der Bildung des Kermes wurde die Brechweinsteinauflösung öfters umgeschüttelt. Als sich kein Niederschlag mehr erzeugte, wurde die Flüssigkeit erhitzt, das Schwefelantimon auf einem Filter gesammelt und mit gekochtem Wasser ausgesüsst. Es wog scharf getrocknet 25,5 Gran. Von diesem Niederschlage wurden 20 Gran in einem kleinen Retörtchen, dessen Hals mittelst eines durchbohrten Korks in einen Glascylinder passte, allmälig bis zum Glühen erhitzt. Durch das Glühen hatte das Retörtchen eine Gewichtsabnahme von $\frac{3}{8}$ Gr. erlitten. Die Menge des erhaltenen Schwefelantimons betrug daher 25,0718 Gr.

II. Bei einem zweiten Versuch, welcher ebenfalls mit 25 Gr. Brechweinstein ganz auf dieselbe Weise angestellt wurde, erhielten wir 25,9497 Gr. wasserleeres Schwefelantimon.

III. Zu einem dritten Versuch nahmen wir 25 Gr. des in B. gewonnenen Brechweinsteins, und erhielten 25,025 Gr. wasserleeres Schwefelantimon.

Berechnen wir die Menge Schwefelantimon auf Antimonoxyd nach dem Verhältniss, dass 100 Schwefelantimon ein Aequivalent sind für 86,3072 Antimonoxyd, so erhalten wir:

I.	25,0718	Schwefelantimon	=	21,62541	Antimonoxyd
II.	24,9497	— —	=	21,52322	— —
III.	25,025	— —	=	21,59226	— —

c.

I. Aus der mit Schwefelwasserstoff gefällten Flüssigkeit, aus b I., aus welcher durch Aufkochen aller Schwefelwasserstoff entfernt worden war, wurde die Weinsteinsäure durch Bleizuckerauflösung abgeschieden, nachdem sie noch etwas verdunstet und mit Ammoniak versetzt war, so dass sie noch schwach sauer reagirte. Das erhaltene weinsteinsaure Blei wog 53 Gr. Es wurden 25 Gr. davon so lange erhitzt, als es ohne Zersetzung geschehen konnte; es entstand dadurch ein Verlust von 1,1666 Gr. Die Gesammtmenge des wasserleeren weinsteinsauren Bleis beträgt daher 50,5273 Gr.

II. Aus der von b. II. erhaltenen Flüssigkeit wurden durch dieselbe Behandlung 53,125 Gr. weinsteinsaures Blei abgeschieden. 50 Gr. davon erhitzt, verloren 2,5 Gr. Die ganze Menge des weinsteinsauren Bleis im wasserleeren Zustande beträgt daher 50,4690 Gr.

III. Die Flüssigkeit aus b. III. gab, nach derselben Methode behandelt, ebenfalls 53,125 Gr. lufttrocknes weinsteinsaures Bleioxyd. 25 Gr. desselben verloren durch Erhitzen 1,125 Gr. Die ganze Menge des wasserleeren weinsteinsauren Bleisalzes beträgt daher 50,5875 Gr.

Wird aus den angezeigten Quantitäten des weinsteinsauren Bleioxydes die Weinsteinsäure berechnet, so ergeben sich, nach dem Verhältniss dass 100 weinsteinsaures Bleioxyd 37,332 Weinsteinsäure enthalten, folgende Mengen dieser Säure:

I.	50,5273	weinsteins. Bleioxyd	=	18,86285	Weinsteinsäure
II.	50,4690	— —	=	18,84108	—
III.	50,5875	— —	=	18,88532	—

Digitized by Google

d.

I. Aus der mit essigsaurem Blei gefällten Flüssigkeit aus c I. wurde das Bleioxydhydrat durch Schwefelsäure abgeschieden. Die Flüssigkeit wurde verdunstet und das Salz heftig geglühet. Wir erhielten dadurch eine Menge schwefelsaures Kali, die augenscheinlich mehr war, als sie nach der wahrscheinlichen theoretischen Zusammensetzung betragen konnte. Beim Wiederauflösen des schwefelsauren Kalisalzes zeigte sich bald, worin der Grund dieses Verhaltens lag. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Säuren bekanntlich nicht ganz unauflöslich. In der That war die Auflösung des schwefelsauren Kalis trübe und setzte etwas schwefelsaures Bleioxyd ab. Sie wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, filtrirt, zur Trockne verdunstet und der Rückstand einer hinreichenden Glühhitze ausgesetzt. Es wurden jetzt erhalten: 12,75 Gr. schwefelsaures Kali.

II. Die Flüssigkeit aus c II. wurde demselben Verfahren unterworfen, sie lieferte 12,6 Gr. schwefelsaures Kali.

III. Die Flüssigkeit aus c III., auf die nämliche Weise behandelt, ergab 12,5 schwefelsaures Kali.

Berechnen wir nach diesen Resultaten den Kaligehalt des Brechweinsteins, nach dem Verhältniss dass in 100 schwefelsaurem Kali 54,07 Kali enthalten sind, so resultiren folgende Mengen:

I.	12,75	schwefels.	Kali	= 6,8939	Kali
II.	12,6	—	—	= 6,8128	—
III.	12,5	—	—	= 6,7587	—

IV.

1) Stellen wir die Resultate der vorstehenden Versuche zusammen, so ergeben sich die Bestandtheile des Brechweinsteins, nach den drei Analysen auf 100 Theile dieses Doppelsalzes berechnet, wie folgt:

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Antimonoxyd .	43,2508	43,1825	43,0464
Kali	13,7878	13,5174	13,6258
Weinsteinsäure .	37,7257	37,7706	37,6821
Wasser . . .	5,2357	5,5295	5,6457
	100.	100.	100.

2) Das Mittel aus diesen drei Analysen ergiebt:

Antimonoxyd . .	43,1599
Kali	13,6346
Weinsteinsäure . .	37,7643
Wasser	5,4412
	100.

3) Diese Versuche würden, wie auch Dulk angiebt, die Formel $\dot{K}\,\overline{T} + \ddot{S}b\,\overline{T} + 2\,\dot{H}$ zulassen, = 4389,194, wornach die Zusammensetzung ist:

Antimonoxyd . .	43,582
Kali	13,440
Weinsteinsäure . .	37,853
Wasser	5,125
	100.

4) Stellen wir aus den vorstehenden drei Analysen die Resultate zusammen, welche am meisten mit der Theorie übereinkommen, so würden diese folgende Verhältnisse ergeben:

Antimonoxyd . .	43,2508
Kali	13,5174
Weinsteinsäure .	37,7706
Wasser	5,2357
	99,7745.

5) Der Wassergehalt in den drei Resultaten der Analysen ist nach Abzug der Summe der übrigen Quantitäten von 100 angenommen. Die Versuche haben in der That eine etwas grössere Menge gegeben, welches wahrscheinlich noch von mechanisch anhängendem Wasser mit abhängt.

Digitized by Google

6) Die Resultate unserer Analyse stimmen so sehr mit der Theorie überein, und mit den von Wallquist, Phillips und Dulk angestellten Versuchen, dass über die wahren Verhältnisse, in welchen Bestandtheile des Brechweinsteins zu diesem Doppelsalze vereinigt sind, kein Zweifel mehr obwalten kann. Alle übrigen Analysen, die hiervon abweichen, müssen entweder auf Irrthümern beruhen, oder mit einem Brechweinstein angestellt seyn, der fehlerhaft bereitet war.

7) Die unter II. und III. angeführten beiden Bereitungsarten des Brechweinsteins ergeben, dass bei Anwendung der richtigen Verhältnisse von Weinstein und Antimonoxyd beide völlig zu dem Doppelsalze zusammentreten, und dass bei einem Ueberschuss von Weinsteinsäure einerseits, und einem geringen Ueberschuss von Antimonoxyd anderseits, keine anders zusammengesetzte Verbindung sich bilde als der bekannte Brechweinstein. In beiden Fällen bleiben die Ueberschüsse zurück. Wir wollen rückwärts noch die Richtigkeit dieser Verhältnisse prüfen, indem wir beiläufig die Quantitäten von Brechweinstein berechnen, die wir in den beiden Darstellungen hätten erhalten müssen, wenn wir nach der Analyse annehmen, dass 43,582 Antimonoxyd 100 Brechweinstein liefern. Bei der ersten Darstellung haben wir erhalten von 478 Gr. Antimonoxyd: 1104 Gr. Brechweinstein. Der Analyse nach müssten wir erhalten haben 1097 Gr. Bei der zweiten Darstellung lieferten 112,25 Gr. Antimonoxyd 259,5 Gr. Brechweinstein. Nach der Analyse berechnet, hätten wir erhalten müssen 257,5. Die Resultate, welche diese Versuche lieferten, und bei deren Darstellung es gar nicht auf eine scrupulöse Genauigkeit abgesehen war, stimmen so sehr mit dem überein, was der Berechnung unsrer Analyse nach hätte erfolgen müssen, besonders wenn wir berücksichtigen, dass wir einige Gr. mehr Brechweinstein erhalten haben als der Theorie nach hätte erfolgen sollen, und die angestellten Analysen auch

Digitized by Google

einen etwas grössern Wassergehalt lieferten, als die Theorie besagt, dass wir auch darin einen Beweis für die Richtigkeit der angegebenen Verhältnisse des Brechweinsteins glauben finden zu können.

8) Die schönen durchsichtigen Krystalle des Brechweinsteins verlieren bekanntlich nach und nach diese Eigenschaft und werden opak. Diese Veränderung ist mit einem nur geringem Verluste des Wassergehalts der Krystalle verknüpft, wie folgender im vorigen Sommer angestellter Versuch zeigt: 100 Gr. der glänzenden durchsichtigen Krystalle wurden einer trocknen Luft in einem von der Sonne beschienenen Orte ausgesetzt. Nach mehreren Tagen hatten sie nur 0,5 Gr. an Gewicht verloren. Sie verloren dann unter diesen Umständen nichts mehr.

100 Gr. der opaken Krystalle wurden gleichzeitig mit den ersten der Einwirkung der warmen Luft ausgesetzt. Sie verloren aber nichts.

50 Gr. der opaken Krystalle wurden unter eine Glasglocke gestellt, worunter zugleich einige mit Wasser benetzte Streifen von Druckpapier sich befanden. Nach einigen Stunden schon war die Beschaffenheit des Salzes wesentlich verändert. Die Krystallpartikeln wurden wieder durchsichtig und glänzend. Die Zunahme des Wassers betrug nach mehren Tagen 0,5 Gr., nach acht Tagen war sie auf 1,5 Gr. gestiegen, doch war nun das Salz stellenweise feucht.

9) Der Wassergehalt des Brechweinsteins scheint in demselben mit einer verschiedenen Kraft gebunden zu seyn. 2 bis 2½ Procent seines Wassergehaltes (ohngefähr die Hälfte) verliert er in der Hitze des kochenden Wasserbades. Die Entfernung des übrigen Antheils erfordert eine bedeutendere Hitze.

100 Gran der opaken Krystalle wurden im Wasserdampfbade so lange erhitzt, bis sie nichts mehr abnahmen.

Nach zwei Stunden betrug der Gewichtsverlust 0,75 Gr., nach mehren Stunden kamen dazu noch 1,15 Gr. Im Ganzen also 2 Procent. Durch Erhitzen im Sandbade verloren sie nach halbstündiger Einwirkung der Wärme 2 Gr. und nach einigen Stunden aufs neue 1,5 Gr. Der Gewichtsverlust des Ganzen betrug also 5,5 Gr.

100 Gr. der glänzenden Krystalle wurden gleichzeitig auf gleiche Weise erhitzt. Im Wasserbade hatten sie 3 Gr. abgenommen, dann nahmen sie in dieser Temperatur nichts mehr ab. Im Sandbade verloren sie noch 3 Gr.

10) Der Wassergehalt des krystallisirten Brechweinsteins beträgt über noch mahl so viel als derjenige, welchen die Weinsteinsäure und das Kali desselben, als saures weinsteinsaures Kali gedacht, aufnehmen würden. Denn wenn 100 Weinstein 4,2 Procent Wasser enthalten, so würden die in 100 Brechweinstein sich findenden 13,440 Kali + 37,853 Weinsteinsäure, als 51,3 saures weinsteinsaures Kali gedacht, 2,27 Theile Wasser aufnehmen.

11) Wir haben gefunden, dass die Differenz in dem Wassergehalt des opaken und glänzenden Brechweinsteins kaum 0,5 % bis 1 % beträgt.

Nehmen wir die eben berechneten 2,27 Wasser doppelt, = 4,54, und rechnen wir dazu die 0,5 Wasser, so erhalten wir 5,04 Wasser, also dem Wassergehalte des Brechweinsteins ganz nahe entsprechend. Der in der gewöhnlichen Temperatur vom Brechweinstein festgehaltene Wasserantheil ist mithin das Doppelte von dem, welchen sein Gehalt an Weinsteinsäure und Kali, als saures weinsteinsaures Kali, aufnehmen. Der übrige geringe Theil von 0,5 wird mit einer weit schwächern Kraft zurückgehalten. Theilen wir nach Abzug dieser 0,5 Gr. den Wassergehalt in zwei Theile, so lässt sich aus unsern Versuchen ziemlich bestimmt das Resultat folgern, dass die eine Hälfte Wasser von dem Brechweinstein mit

Digitized by Google

einer geringeren Kraft zurückgehalten werde als die andere, indem sie schon in der Siedhitze des Wassers entweicht, die andere Hälfte aber, welche nun dem als saures weinsteinsaures Kali gedachten Antheile zukommen würde, erst in einer bedeutenderen Hitze abgeschieden wird. Dieser Antheil aber existirt als solches saures weinsteinsaures Kali in der Verbindung nicht, da der Weinstein, wie dieses noch kürzlich in unserer Abhandlung über den Weinstein erörtert wurde *), seinen Wassergehalt durch Erhitzen nicht verliert. Durch die Verbindung mit dem Antimonoxyde ist mithin die Anziehung der Weinsteinsäure und des Kali zum Wasser so geschwächt, dass der ihnen, wenn sie als Weinstein verbunden gedacht werden, zukommende Wassergehalt in Temperaturen, die höher sind als der Siedepunkt des Wassers, noch abgeschieden wird.

Man kann daher schliessen, dass das Antimonoxyd des Brechweinsteins ein Aequivalent sey für diesen Theil Wasser, der in dem Weinstein gleichsam als Base enthalten ist, und der durch Erhitzen des Weinsteins aus demselben sich nicht entfernen lässt, ohne gleichzeitig denselben zu zersetzen. Die krystallisirte Weinsteinsäure endlich enthält 12 $\frac{8}{0}$ Wasser. Hiernach würden die 37,853 Weinsteinsäure in 100 Brechweinstein 5,161 Wasser aufnehmen, was genau mit dem Wassergehalte des Brechweinsteins zusammentrifft.

12) Wir haben die Weinsteinsäure bei unsern Analysen durch das weinsteinsaure Bleioxyd bestimmt, welche eine gegebene Quantität Brechweinstein durch essigsaures Bleioxyd lieferte. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist von Berzelius aufs Genauste bestimmt. Also nicht deshalb, sondern um uns bei unsern Versuchen zu überzeugen, ob wir das weinsteinsaure Bleioxyd auch stets in seinem reinen wasser-

*) S. B. I. S. 7 dieser Annalen.

Digitized by Google

leeren Zustande erhalten hätten, haben wir dasselbe noch analysirt.

25 Gr. des weinsteinsauren Bleioxydes wurden, mit Schwefelsäure vermischt, in einem Porcellantiegelchen über der Weingeistlampe eingetrocknet. Da die Masse nach dem Glühen sich noch etwas grau gefärbt zeigte, so wurde nochmals etwas Schwefelsäure damit vermischt, sie aufs neue eingetrocknet und dann heftig geglühet. Das jetzt völlig weisse, keine Säure mehr zurückhaltende schwefelsaure Blei wog 21,375 Gr. Das Atomengewicht des Bleies zu 1394,498 gerechnet, würden wir 15,71 Gr. Bleioxyd erhalten. Die Zusammensetzung des weinsteinsauren Bleioxyds ist hiernach:

Bleioxyd	62,84
Weinsteinsäure . .	37,16
	100.

Dieses stimmt sehr nahe mit der Theorie über dieses Salz $\dot{P}b\,\overline{T} = 2225{,}405$ überein. Denn hiernach müsste dasselbe enthalten:

Bleioxyd	62,67
Weinsteinsäure . .	37,33
	100.

Ueber die Zersetzung der Blausäure und der Cyanverbindungen in Ammoniak und Ameisensäure;

von

J. Pelouze.

Die der Berechnung nach vollkommen identische Zusammensetzung der Blausäure und des ameisensauren Ammoniaks, in der Annahme, dass die erste mit 3 Atomen Wasser verbunden sey, so wie die Bildung des salzsauren und schwefelsauren Ammoniaks, wenn Blausäure mit Schwefel- und Salzsäure

Digitized by Google

zusammengebracht wird, wie Kuhlmann es bemerkt hat, veranlasste mich, die folgenden Versuche über diese merkwürdige Analogie zu unternehmen.

Wasserfreie, nach Gay-Lussac's Methode bereitete Blausäure, wurde mit einem gleichen Volum rauchender Salzsäure vermischt. Nach 4 — 5 Minuten verwandelte sich die Flüssigkeit in eine krystallinische Masse, indem dabei Wärme frei wurde. Der Destillation unterworfen, verflüchtigte sich diese Substanz vollständig und gab zuerst Blausäure, dann Salzsäure, Ameisensäure und endlich salzsaures Ammoniak. Die Ameisensäure erkannte ich dadurch, dass ich rothes Quecksilberoxyd mit der überdestillirten Flüssigkeit erhitzte, wodurch ein lebhaftes Aufbrausen entstand; ich fing die Kohlensäure, welche dieses verursacht hatte, auf; ich erhielt ferner Quecksilberchlorür, welches im Augenblick, als das metallische Quecksilber sich niederschlug, das Quecksilberchlorid in Chlorür verwandelte, wie directe Versuche mir es bewiesen.

Eine ähnliche Wirkung bringt die Schwefelsäure, jedoch schwieriger und langsamer hervor. Durch Destillation erhält man Ameisensäure, welche von der weit flüchtigern Blausäure leicht zu trennen ist; jedoch muss man behutsam zu Werke gehen, die Schwefelsäure mit Wasser verdünnen und keinen zu grossen Ueberschuss dieser Säure anwenden, da sie sonst leicht die Ameisensäure in Wasser und Kohlenoxyd zersetzen könnte.

Diese Erscheinungen einmal bekannt, erklären leicht, warum auf der einen Seite gleiche Quantitäten Cyanquecksilber so verschiedene Mengen Blausäure geben, auf der andern, woher die grosse Auflöslichkeit und mehrere andere Eigenschaften des bei Bereitung der Blausäure entstandenen Rückstandes rühren.

1 M. G. Cyansilber mit 1 M. G. wenig rauchender Salzsäure, deren Gehalt an wasserfreier Säure bestimmt worden

Digitized by Google

war, lieferten 1 M.G. Blausäure und 1 M.G. Quecksilberchlorid (Perchlorür), ich erhielt weder Ameisensäure noch ein Ammoniaksalz: als ich aber Salzsäure im Ueberschuss anwendete, so entstand, als die überschüssige Säure mit dem Wasser und der Blausäure in Berührung kam, Ameisensäure und salzsaures Ammoniak, welches sich mit dem Quecksilberchlorid zu dem sogenannten Alembrothsalze verband; ich erhielt nur eine sehr kleine Quantität Blausäure. Diese Zersetzungen werden durch die Atomenformeln leicht erklärt.

$H^2\ C^2\ Az^2 = 1$ At. Blausäure.

$H^2\ C^2\ O^3 = 1$ At. Ameisensäure.

$H^6\ Az^2 = 1$ At. Ammoniak.

$H^2\ O. = 1$ At. Wasser.

1\. Fall. Gleiche Verhältnisse Cyanquecksilber u. Salzsäure.

$$Hg\ Az^2\ C^2 + H^2\ Cl^2 = H^2\ Az^2\ C^2 + Hg\ Cl^2.$$

2\. Fall. Mit überschüssiger Salzsäure.

$$Hg\ Az^2\ C^2 + 2\ (H^2\ Cl^2) + 3\ (H^2\ O) = Hg\ Cl^2 + Az^2\ H^6\ Cl^2\ H^2 + C^2\ H^2\ O^3.$$

Die Gegenwart des Quecksilber-Ammoniakchlorids liess sich leicht an allen seinen Eigenschaften erkennen, mit Kalk behandelt entwickelte sich sogleich ein starker Ammoniakgeruch. Wendet man gleiche Verhältnisse von Cyanquecksilber und Salzsäure an, so entsteht kein Ammoniaksalz.

Cyankalium liefert ähnliche Produkte; wird Salzsäure im Ueberschuss angewendet, so entsteht salzsaures Ammoniak und Chlorkalium, im entgegengesetzten Falle bildet sich nur Blausäure und Chlorkalium.

Diese Versuche beweisen, dass man bei Bereitung der Blausäure sich hüten muss, Salzsäure in zu grossem Ueberschuss anzuwenden, wozu leicht der geringe Preis dieser Säure und der hohe des Cyanquecksilbers Veranlassung geben könnte.

Die Zersetzung der Blausäure in Ammoniak und Amei-

Digitized by Google

sensäure bei Mitwirkung des Wassers und der Säuren musste zur Untersuchung analoger Fälle reizen. Einen solchen bietet das Cyankalium, wenn es im Wasser einer erhöhten Temperatur ausgesetzt wird, dar.

Eine concentrirte Cyankaliumlösung zersetzt sich, ohne Zutritt der Luft, beim Sieden. 1 M G. Cyankalium, indem es auf 4 M.G. Wasser wirkt, liefert 1 M.G. Ammoniak, welches entweicht und 1 M.G. ameisensaures Kali. Diese, durch Siedhitze allein hervorgebrachte, Zersetzung geht anfangs ziemlich rasch von Statten, dann aber langsamer, und geht nur vollständig vor sich, wenn das verdampfende Wasser beständig ersetzt wird.

Wird das Cyankalium, statt in flüssigem Zustande erhitzt zu werden, trocken und ohne Zutritt der Luft geglüht, so zersetzt es sich, wie bekannt, bei keiner Temperatur; durch Zusatz von Aetzkali im Ueberschuss, und bei 120° C. entsteht Ammoniak und ameisensaures Kali, welches bei noch höherer Temperatur, ungefähr bei der dunkeln Rothglühhitze, zersetzt wird, und dem im Kali befindlichen Wasser 1 M. G. Sauerstoff entnimmt, 2 M. G. kohlensaures Kali bildet und 2 M. G. Wasserstoff entweichen lässt.

$$KaO + H^2 O + KaO\ C^2 H^2 O^3 = 2 (KaO\ CO^2) + 4 H.$$

Setzt man feuchtes Cyanquecksilber einer erhöhten Temperatur aus, so entsteht wohl Ameisensäure, wie im vorhergehenden Falle, sie wird aber grösstentheils durch das Quecksilberoxyd zersetzt, man erhält daher, ausser Ammoniak und Blausäure, Kohlensäure, und das Oxyd wird reducirt.

Da ich begierig war, die Wirkung des ameisensauren Ammoniaks, eines Körpers, dessen Zusammensetzung der mit 3 Atom Wasser verbundenen Blausäure ganz ähnlich ist, auf die thierische Oekonomie zu erfahren, so übergab ich Herrn Kunkel Sohn ameisensaures Ammoniak, um an Thieren Versuche damit zu machen; obgleich grosse Quantitäten ihnen eingegeben wurden, so wirkte es nicht tödtlich,

Digitized by Google

auch brachte es keine Schmerzen hervor. Ich selbst nahm 1 Grm. in einem halben Glas Wasser aufgelöst, und wurde nicht im geringsten davon angegriffen. Als Arzneymittel schien es mir deswegen schon wirkungslos zu seyn, da man nicht, wie aus Blausäure, Berlinerblau daraus darstellen kann.

Das ameisensaure Ammoniak ist sehr löslich im Wasser, es ist weiss, von stechend ammoniakalischen Geschmack, es schmilzt bei 120° C. ohne Wasser zu verlieren; bei 140° giebt es ein wenig Ammoniak ab, und bei 180° zersetzt es sich in Blausäure und Wasser. Es entweichen bei der Zersetzung, wenn sie in einer engen und in eine lange Quecksilbersäule getauchten Röhre bei 200° geschieht, nur Spuren eines ameisensauren Salzes. Durch Destillation erhält man sehr concentrirte Blausäure, die weniger als ihr Gewicht Wasser enthält.

Soll man nun, da das Resultat dieser Versuche bestätigt ist, die im Wasser aufgelöste Blausäure als ameisensaures Ammoniak ansehn? Wenn auf der einen Seite die Wirkung der Säuren auf die Blausäure, wodurch Ammoniaksalze und Ameisensäure entsteht, zu Gunsten dieser Hypothese spricht, auf der andern aber die Unthätigkeit des ameisensauren Ammoniaks als Arzneymittel erwiesen ist, und Berlinerblau nur dann damit hervorgebracht werden kann, wenn man es dem Einfluss einer so wirksamen Kraft, wie der Wärme, unterwirft, so ist man wohl zu der Ansicht berechtigt, dass die wässrige Lösung der Blausäure mit denen der andern Säuren verglichen werden kann.

Mehrere Thatsachen, welche in dieser Abhandlung vorkommen, können die Fabrikanten des Berlinerblaus und des Cyaneisenkaliums interessiren. Sie beweisen, dass die Rückstände, welche bei Behandlung der thierischen Theile mit Kali bleiben, nicht mit Wasser dürfen gekocht werden, dass man die noch heissen Produkte nicht mit Wasser ver-

Digitized by Google

mischen, und die thierischen Theile nicht mit zu einem grossen Ueberschuss an Kali glühen darf. In allen drei Fällen würden sich Ameisensäure und Ammoniak oder kohlensaures Kali, Ammoniak und Wasserstoff bilden.

Man muss sie kalt auswaschen und die Flüssigkeiten mit dem schwefelsauren Eisen vor dem Abdampfen, und ehe man sie der Wärme aussetzt, behandeln. Ist das Cyankalium mit dem Cyaneisen verbunden, so ist diese Verbindung beständig genug, um sie, ohne sie zu zersetzen, concentriren zu können.

Die angeführten Versuche beweisen demnach:

1) Dass die Blausäure durch die wässrige Schwefel- und Salzsäure, so wie vermuthlich durch viele andere noch, in Ammoniak und Ameisensäure verwandelt wird.

2) Dass eine concentrirte Cyankaliumlösung durch erhöhte Temperatur in Ammoniak und ameisensaures Kali zersetzt wird.

3) Dass dieser nämliche Körper unter Einwirkung des Aetzkali und einer erhöhten Temperatur Ammoniak, Wasserstoff und kohlensaures Kali liefert.

4) Dass 1 At. Cyanquecksilber mit 1 At. Salzsäure — 1 At. Blausäure und 1 At. Quecksilberchlorid hervorbringt.

5) Dass Salzsäure im Ueberschuss mit der nämlichen Substanz Chlorquecksilberammoniak, Ameisensäure und ein wenig Blausäure hervorbringt.

6) Dass endlich ameisensaures Ammoniak sich bei 180° C. in Wasser und Blausäure verwandelt *).

---

*) Diese Abhandlung ist im Monat März von Paris uns eingesandt worden. Da die Resultate, welche sie ergiebt, auch mit denen der im 1. Bande dieser Annalen S. 44 u. s. w. enthaltenen Abhandlung von **Geiger** in Beziehung stehen, beide Abhandlungen aber unabhängig von einander sind, so haben wir es für eine Schuldigkeit gegen Herrn **Pelouze**

Ueber Krystalle, die in Cubebenöl sich gebildet hatten;

von

Dr. C. Müller,

Apotheker in Aachen.

Als ich vor einiger Zeit 2 Pfund (bürgerl. Gewicht) zerstossener Cubeben destillirte, erhielt ich nahe an 2 Unzen eines dickflüssigen und trüben Oels, das sich nach Verlauf eines Monats unter Absetzen eines weissen Bodensatzes aufklärte, jedoch noch immer die Consistenz eines fetten Oels besass. Bei näherer Besichtigung des Bodensatzes ergab es sich, dass er ein krystallinisches Ansehn zeigte, ich sonderte ihn daher von dem Oele und behandelte ihn mit Alkohol, worin er sich vollständig auflöste. Nach freiwilligem Verdunsten des Alkohols erhielt ich Krystalle, deren einige $\frac{1}{4}$ Zoll lang waren und die sich nach einigen vorläufig damit angestellten Versuchen folgendermassen verhalten:

Sie bilden geschobene vierseitige durchsichtige Tafeln, besitzen einen schwach brennenden Geschmack und cubebenartigen Geruch, was von noch anhängenden ätherischem Oele herzurühren scheint.

In einem Kölbchen über der Weingeistlampe erhitzt, gerathen sie bald in Fluss, und beim stärkeren Erwärmen fangen sie an zu sieden und verflüchtigen sich zuletzt als dichte weisse Nebel, die sich nach dem Erkalten wieder zu Krystallen verdichten. In Alkohol sind sie, wie schon oben bemerkt,

---

erachtet, diese Abhandlung noch in dieses Heft aufzunehmen. Uebrigens müssen wir bemerken, dass Döbereiner schon längst gefunden hat, dass ameisensaures Ammoniak bei der trocknen Destillation Blausäure und Wasser liefert.

d. Red.

leichtlöslich, und die Auflösung reagirte weder sauer noch alkalisch. Schwefeläther löst sie eben so leicht als Alkohol. Kaltes Wasser äussert darauf keine Wirkung; beim Erhitzen des Wassers aber zerfliessen sie zu ölartigen Tropfen, die nach dem Erkalten wieder krystallisiren. Von rectificirtem Terpentinöl werden sie leicht aufgelöst, und ähnlich verhalten sie sich gegen fette Oele, besonders wenn sie damit erwärmt werden.

Verdünnte Essigsäure greift die Krystalle in der Kälte nicht an, beim Sieden zerfliessen sie, werden aber nicht aufgelöst.

Concentrirte Essigsäure damit geschüttelt, giebt anfangs eine klare Auflösung, beim fernern Zusatz von Krystallen trübt sich dieselbe aber, und es sondern sich auf der Oberfläche ölartige Tropfen, die selbst nach 12 Stunden ihre flüssige Form behalten, beim Neutralisiren der Säure aber nach kurzer Zeit wieder krystallisiren.

Aetzendes flüssiges Ammoniak und Aetznatron-Auflösung wirken in der Kälte nicht auf die Krystalle, werden sie damit erwärmt und geschüttelt, so bildet sich eine trübe Flüssigkeit, woraus sich die Substanz beim Erkalten wieder krystallinisch ausscheidet. Der Mangel an Krystallen erlaubte mir nicht, die Versuche weiter fortzusetzen, ich hoffe aber in der Folge dieses bewerkstelligen zu können *).

*) Diese Substanz ist ohne Zweifel als Cubebenkampfer oder Cubebenstearopten zu betrachten, und identisch mit derjenigen, die Teschemacher früher erhielt, und deren Krystallform Brooke bereits krystallometrisch bestimmt hat. Die vorherrschende Form derselben war ein Rhombenoctaeder. Von den chemischen Eigenschaften dieser Substanz hat aber, so viel uns bekannt, Teschemacher nichts angegeben; eben so wenig Brooke (Vergl. *Annals of Philos. New Series V.* 450; *Archiv IV.* 204). *d. Red.*

Mittheilungen aus dem Gebiete der Experimentalchemie;

von

Friedrich Nölle,

derzeit in Minden.

Silberoxydnitrat.

Um reines geschmolzenes Silberoxydnitrat aus in Salpetersäure gelösten kupferhaltigem Silber darzustellen, verdampfe ich die Solution in mässiger Wärme zur Trockne, zerreibe die hinterbliebene grünliche Salzmasse und ziehe diese nur einmal mit siedend heissem Weingeist von 90 Procent aus.

Unter diesen Umständen wird zwar neben dem in letzterer Flüssigkeit leichtlöslichen Kupfersalze auch Silbersalz in nicht unbedeutender Menge aufgenommen, aber letzteres scheidet sich beim Erkalten fast gänzlich wieder aus, und zwar um so schärfer, als der Weingeist sich dem wasserfreien Zustande nähert.

Dieses wird nun mit dem vom Auszuge rückständigen in einem Filter mit Weingeist von obiger Stärke, wozu wenig erforderlich ist, ausgesüsst und nach bekannter Weise in Stangen geschmolzen.

Wenn aber das Verdunsten der unreinen Solution zur Trockne bei zu hoher Temperatur statt fand, gelangt man nicht zum Zwecke, denn dann bildet sich Fünftel Kupferoxydnitrat ($\dot{Cu}\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + 5\dot{\bar{H}}$), eine unlösliche Verbindung, welche durch Alkohol nicht fortgeschaft werden kann.

Diese Methode der Reinigung hat mir ein ziemlich gutes Resultat gegeben und ich mache sie deshalb bekannt, weil vielleicht andere sie ebenfalls brauchbar finden dürften. Es ist selbst möglich, dass man sie bei **näherer Prüfung** der-

Digitized by Google

jenigen Methode vorzieht, wornach man ein unreines Salz so lange schmilzt bis es ruhig fliesst.

Schleimsäure.

Bereitet man selbige aus arabischem Gummi mittelst Salpetersäure, so scheidet sich aus dem erkalteten, vom Niederschlage getrennten Fluido noch eine bedeutende Portion Säure, wenn man ersteres ein Paar Wochen der Ruhe überlässt. Nach Leop. Gmelin (S. dess. Handb. der theoret. Chemie neueste Aufl. II. S. 93) erhält man nach fernerem Verdunsten des vom Ausgeschiedenen getrennten Liquors mehr davon.

Bei Anwendung von Milchzucker zeigt sich genanntes Sediment unter ähnlichen Verhältnissen ebenfalls, doch nicht in so grosser Menge, dagegen bekommt man anfangs aus der erkaltenden Flüssigkeit eine grössere Menge.

Natriumchloridhydrat.

Das Hydrat des Kochsalzes ($Na\,\overline{Cl} + 6\,\dot{H}$) fängt bei einer Frosttemperatur von 4° R. sich zu bilden an. Es lagert sich aus einer gesättigten Solution auf den zuerst entstandenen Würfeln des gewöhnlichen wasserleeren Salzes ab und häuft sich gern da an, wo sich nur erst ein Krystall gebildet hat. Unter genannter Temperatur entsteht es nicht.

Es dauert in keiner Flüssigkeit, sobald die Temperatur Null überstiegen ist. Auch für sich aufbewahrt würde es den Wassergehalt fahren lassen.

Absoluter Alkohol bis auf — 10 R. gebracht, entzieht ihm bei dieser Kälte schon den Wassergehalt.

Ein Kaliumchloridhydrat konnte ich bei letztgenanntem Punkte nicht hervorbringen.

Chromsaures Wismuthoxyd.

Bei Anwendung von zweifach chromsauren Kali scheidet

Digitized by Google

sich das neutrale Wismuthoxydchromat als citrongelbes Pulver ab, nimmt beim Eintrocknen, nach dem erforderlichen Aussüssen, Krystallform und eine dem Pomeranzengelb sich nähernde Farbe an. Dieses ist nicht der Fall, wenn man sich neutraler chromsaurer Alkalien zur Fällung bedient.

Sulphuridum Ferri.

Aus, auf hydrochemischem Wege durch gelindes Erhitzen von 2 Th. Schwefelblumen mit 3 Th. Eisenfeile mit der zum Brei erforderlichen Menge Wasser erhaltenem, Schwefeleisen verursachen Säuren eine sehr rasche Entwicklung von Hydrothionsäuregas. Man darf das fertige Präparat auf dem Feuer jedoch nicht zur Trockne bringen wollen, weil es sich, wenn das Feuer auch sehr schwach ist, entzündet. Selbst als ich das feuchte kaltgewordene Sulphurid zwischen Fliesspapier zu trocknen im Begriff war, erhitzte es sich nach einer Weile stark, ballte sich in Klümpchen, die schwarze Farbe war verschwunden, eine bräunliche eingetreten und nach Säurezusatz erschien kein Gas. Man bewahrt es deshalb in noch feuchtem Zustande in vor Luftzutritt möglichst geschützten Gefässen auf.

Chromas cupricus.

Hat man vermittelst einfach chroms. Kali (nicht des doppeltgesäuerten, weil dieses keine Ausscheidung bewirkt) in schwefelsauren Kupferoxydsolutionen ein Präcipitat hervorgebracht und dieses durch ein Filter getrennt, so scheidet sich nach einiger Zeit Ruhe ein Sediment von hellerer Farbe ab.

Halbkohlensaures Kupferoxyd.

Die wasserleere Verbindung, welche man erhält, wenn man das Hydrat mit Wasser kocht, bildet sich schwer, wenn

Digitized by Google

das anfangs voluminöse blauliche Präcipitat Gelegenheit findet, sich zum schweren Bodensatz zu vereinigen.

Das langwierige Kochen ist nicht nöthig, sobald man z. B. die schwefelsaure Kupferoxydlösung in die des kohlensauren Salzes giesst, weil hier alles Kupferoxydsalz sofort zerlegt wird. Umgekehrt bildet sich ein Drittel basisch schwefelsaures Salz (*Sulphas tricupricus c. Aqua*, $\dot{Cu}^3 \dddot{S} + 3 \dot{H}$), welches auch bei überschüssig zugesetztem kohlensaurem Alkali erst nach anhaltendem Kochen zerlegt wird.

Antimon.

Bei der Analyse des antimonschwefligen Schwefelnatriums erhielt ich, nach Zerlegung der Schwefelverbindung mit Wasserstoffgas, das Metall als schwärzliche krystallinische Masse. Wie mir mein geehrter Lehrer, Herr Prof. H. Rose, versicherte, erhält man es gewöhnlich in Form kleiner Kugeln. Ich weiss nicht, ob es davon herrührte, dass ich sehr langsam erwärmte und nur allmählig bis zum erforderlichen Punkt erhitzte.

Krystallisation schwerlöslicher Doppelsalze.

Um schwerlösliche Doppelsalze in Krystallform darzustellen, bringe ich dasjenige von beiden einzelnen Salzen, welches am schwersten löslich ist, in ein leinenes Beutelchen, hänge dieses in die sehr concentrirte Solution des leichtlöslichen und überlasse das Ganze einige Wochen der Ruhe. Anfangs scheidet sich die Verbindung pulverförmig ab, so wie aber die Poren des Beutelchens sich einigermassen verstopft haben, sieht man letzteres, so weit es in der Flüssigkeit hängt, mit einem Haufwerk sehr niedlicher Krystalle umgeben. Ich beobachtete dieses mit mehrern andern beim Natrium-Calciumoxydtartrat, so wie bei dem Natrium-Bleichlorid des Herrn De Ryk.

Digitized by Google

Kaliumeisencyanid.

Bringt man die Auflösung desselben in die des Silberoxyds, so erhält man ein tiefer pomeranzengelb gefärbtes Präcipitat, auch ist dasselbe lockerer.

Es sind verdünnte Bleioxydsolutionen, welche nicht gleich davon niedergeschlagen werden; concentrirt geben sie sogleich eine Fällung von krystallinischem Ansehn, und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit entstehn nach mehrern Stunden Sternchen, die gegen das Licht gehalten schön rubinroth erscheinen *).

Ueber Knochenkohle.

Franz Döbereiner, Sohn des Herrn Professors Döbereiner in Jena, hat die im Handel vorkommende Knochenkohle, wie solche zum Raffiniren des Zuckers gebraucht wird, untersucht, und darin, ausser Stickstoffkohle und basischem phosphorsauren Kalk, etwas Chlornatrium, pyrophosphorsaures und kohlensaures Natron und Schwefelcalcium, aber keine Cyanverbindung gefunden (*S. Bucholz Theórie und Praxis*, *3te Aufl. S.* 259). Wahrscheinlich sind diese in Wasser auflöslichen Salze derselben Schuld daran, dass der mit Knochenkohle raffinirte Zucker an der Luft leicht feucht wird und oft sogar zerfliesst. Will man von dieser Kohle bei chemischen Arbeiten Gebrauch machen, so muss dieselbe nach Döbereiner zuvor von jenen Salzen und dem Schwefel-

*) Es würde wünschenswerth seyn, wenn Herr Nölle seine Kräfte und Kenntnisse auch auf die Entwicklung und Aufklärung unbekannter und nützlicher pharmaceutischer Gegenstände verwenden würde, die vom Zufall unabhängig sind, wozu ihm Neigung und Geschick nicht fehlen.

d. Red.

Digitized by Google

calcium befreit werden. Diese Reinigung geschieht am leichtesten auf die Art, dass man die gepülverte Knochenkohle erst mit heissem Wasser, welches schwach mit Salzsäure angesäuert worden, oder mit destillirtem Essig zu einer breiartigen Masse anrührt, damit etwa eine Stunde lang digerirt, dann zu wiederholten Malen mit heissem Wasser auswäscht, hierauf trocknet und endlich in einem bedeckten Tiegel einige Minuten lang schwach glüht. Die so gereinigte Knochenkohle eignet sich, nach Döbereiner's Erfahrung, ganz vorzüglich zur Verbesserung saurer und trüber oder mellagirter (in Franken spricht man mallagirte) Weine, so wie zum Entfärben des Honigs und der zuckrigen Pflanzensäfte.

Ich habe im vorigen Jahre einige Sorten von Knochenkohle, auf den Wunsch eines Besitzers einer bedeutenden Zukkerraffinerie in meiner Nähe, untersucht. Wasser zog aus diesen Kohlen in der Regel 1 Procent löslicher Salze. Die Auflösung, neutralisirt, gab durch salpetersaures Silber einen bräunlichen Niederschlag, der sich in Ammoniak nicht völlig wieder auflöste; Chlorbaryum brachte ebenfalls einen Niederschlag darin hervor, der durch Säuren grösstentheils wieder verschwand. Salzsäure entbindet aus der Knochenkohle stets etwas Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Hierdurch werden Chlornatrium, phosphorsaures (pyrophosphorsaures) Natron, Kohlensäure und Schwefelverbindungen angezeigt. Der Gehalt an unlöslichem basisch phosphorsauren Kalksalz betrug 50 bis 65 Procent, der Gehalt an Kohle 25 bis 35 Procent, ausserdem fand sich auch etwas schwefelsaurer Kalk und ¼ Procent Bittererde.

Br.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.
Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Die Behandlung der Vergiftung mittelst Blausäure;

von

Alph Devergie,

(Aus dem *Dictionnaire de medicine et de chirurgie pratique* 1831, Artikel: *Cyanure*, mitgetheilt von Dr. Rolffs, Kreis-Physikus zu Mühlheim am Rhein).

Es giebt wenig Gifte, wogegen so viele Gegengifte und so vergeblich vorgeschlagen worden wären, als gegen die Blausäure. Milch, Eiweiss, Ammoniak, kohlensaures Ammoniak, Pottasche, Soda, Seifenwasser, Baumöl, Terpentinöl, Chlor, Theriak, Kaffe und viele andere Substanzen sind wechselseitig und immer ohne Erfolg als Gegengifte empfohlen.

Im Jahr 1829 kam Siméon, Apotheker am Hospital Saint-Louis, wie er Blausäure bereiten wollte, darauf, Chlor in seinem Laboratorium zu entwickeln, um die Wirkung der Dämpfe Blausäure, welche sich verbreiten könnten, zu verhindern.

Der Erfolg entsprach seiner Erwartung, und hierauf hatte er die Idee, das Chlorgas als Gegengift anzuwenden. Er stellte zu dem Ende mehrere Versuche an, wovon ich die Resultate hier angeben will. (Diese für Siméon neue Idee war schon früher ausgesprochen und von Coullon das Chlor als Gegen-

gift angewendet worden; aber derselbe hatte keine günstigen Resultate erhalten).

Siméon nahm einen Hund, der 18 Pfund wog, und tröpfelte ihm zwei Tropfen reine Blausäure in den Schlund. Nach zwei Minuten war der Kopf nach dem Rücken gewendet, die Glieder erstarrt, in convulsivischer Bewegung und dabei vollkommene Unempfindlichkeit. Man befeuchtete nun die Schnautze, die Zunge, die Nasenlöcher und deren Umgegend mit Chlorwasser, aus einem Theile flüssigen Chlors und vier Theilen Wasser. Nach einer Stunde liessen einige Anstrengungen zum Einathmen einen günstigen Erfolg dieser Behandlung hoffen. Eine Stunde später schien der Hund vollkommen hergestellt zu seyn und frass mit Appetit. Dieser Versuch, welcher mit demselben Erfolg an einer Katze und an einem andern Hunde wiederholt wurde, machte die Hoffnung, dass dieses Mittel von einer sehr nützlichen Anwendung seyn könne. Nachher machte auch Orfila diese Versuche und zur Vergleichung auch mit andern bisher vorgeschlagenen Gegengiften. Folgendes ist ein kurzer Auszug aus seinen Beobachtungen. Alles, was Siméon angegeben hatte, wurde von ihm bestätigt und kann mit wenigen Worten aus seiner Denkschrift in Folgendem wiedergegeben werden. „Aus diesen Thatsachen ist zu folgern, dass in den Fällen, wo die Gabe der Blausäure stark genug ist, um einen Hund in achtzehn Minuten zu tödten, das Chlorwasser den Tod verhütet, selbst dann, wenn es erst nach 4 bis 5 Minuten nach der Vergiftung angewendet worden ist." Ich füge hinzu, dass, nach den Versuchen dieses Lehrers, weniger die Zeit nach der Vergiftung hiebei in Betracht kommt, als das Eintreten dieses oder jenes Symptoms der Vergiftung. So hat man fast immer das vergiftete Thier wieder hergestellt, wenn man das Chlor während der convulsivischen Bewegung oder des Starrkrampfs an-

Digitized by Google

wandte. Diese Periode der Vergiftung tritt mehr oder weniger ein, je nach den Kräften des Thiers, nach der Gabe des angewandten Giftes und nach seiner grösseren oder geringern Concentration.

Das flüssige Ammoniak, welches allgemein als ein Gegengift betrachtet wird, scheint nur dann auf die vergifteten Thiere günstig zu wirken, wenn man es athmen lässt und man es nicht in den Magen bringt; so dass Orfila es nicht als ein Gegengift betrachtet, sondern als ein Mittel, welches die Vergiftung durch Blausäure dadurch heilt, dass es das in der Tiefe geschwächte Nervensystem aufreizt. Dieser Schluss stützt sich auf folgende Thatsache, welche er in seiner Denkschrift angeführt hat. Man mag zu gleicher Zeit eine Mischung von Blausäure und Ammoniak den Hunden geben, oder zuerst die Blausäure und die Zufälle der Vergiftung abwarten, um dann das Ammoniak in den Magen zu bringen: immer sind die Zufälle der Vergiftung dieselben und der Tod erfolgt ungefähr zu gleicher Zeit, gleichviel ob man das Ammoniak angewendet hat oder nicht.

Nichts destoweniger zeigen die Versuche an Thieren mit flüssigem, mit 12 Theilen Wasser verdünnten Ammoniak, dass man die Hunde wieder herstellen konnte, wenn sie bis zu 8 Tropfen Blausäure, wie sie zur medicinischen Anwendung bereitet wird, genommen hatten. Seine Anwendung geschieht eben so wie die des Chlors, und man kann in Ermangelung des Chlors immer mit vielem Nutzen auch dieses Mittel gebrauchen.

Der Aufguss von Kaffe und das Terpentinöl scheint keine Milderung der Zufälle zu bewirken. Auch vom Aderlass allein scheint, nach Orfila, die Herstellung der vergifteten Hunde nicht bewirkt werden zu können. Indessen führt der Dr. Hume doch ein Beispiel an, und da es als gewiss angenommen werden kann, dass die Lungen mit Blut überfüllt

sind, so wird der Aderlass zu einer gewissen Zeit der Vergiftung auch nützlich seyn können.

Die Begiessungen mit kaltem Wasser, nach Dr. Herbst, scheinen nur als Reizmittel zu wirken und die Herstellung sehr wenig zu befördern.

Kurz, das Chlorwasser ist von allen Mitteln das beste, nach diesen das Ammoniak, dann die kalten Begiessungen und hiernach der Aderlass. Ich halte dafür, dass man im Falle der Vergiftung vor Allem das Chlor einathmen lässt. Man nimmt einen Schwamm, tränkt ihn mit flüssigem Chlor, das mit 4 bis 5 Theilen Wasser verdünnt worden ist, hält diesen Schwamm vor die Nase und den Mund des Kranken und streicht damit über die Wangen und das Kinn, wobei man Sorge trägt, dass die Einathmungen nicht zu häufig geschehen, indem man sonst die Respirations-Organe zu sehr reizen würde.

Ich glaube nicht, dass die Anwendung eines Brechmittels erforderlich sey; es sey denn, dass die Quantität der verschlungenen Flüssigkeit sehr beträchtlich wäre. Im entgegengesetzten Falle ist die Einsaugung zu schnell, so dass man nicht Zeit hat, die Wirkung des Brechmittels erst abzuwarten. Ueberdies kann der Kranke oft nicht schlingen und man verliert die kostbare Zeit. In Ermangelung des Chlors wendet man Ammoniakwasser, die kalten Begiessungen, so kalt als möglich, an, auf den Kopf, auf den Rückgrath, und selbst das Eis kann vortheilhaft wirken.

Was den Aderlass anbetrifft, so muss dieser nur in Anwendung kommen, wenn das Athmen sich wieder einstellt und noch sehr behindert erscheint, wenn die Haut blauroth und das Individium kräftig ist. Hat man die ersten Zufälle gehoben, so wird man wohl niemals noch entzündliche Zufälle zu bekämpfen haben, indem gegentheils fast immer ein Zustand der Erschöpfung darauf folgt, welcher sich allmählig wieder verliert.

Digitized by Google

Bestandtheile der Nasensteine.

Concretionen in der Nase gehören zu den seltenen Erscheinungen dieser regelwidrigen Art Erzeugnisse des Körpers. Collard de Martigny hatte kürzlich Gelegenheit, einige derselben zu untersuchen. Sie bestanden aus drei Fragmenten einer Substanz, die aus zwei übereinander geschichteten Lagen gebildet war. Die erste Lage war dünn, pulvrig, grünlich schwarz; die zweite gelblich, pulvrig, matt, ohne Glanz zerreiblich, von unregelmässigem Bruch. Das spec. Gew. dieser Nasensteine war schwerer als Wasser. Auf glühenden Kohlen stiessen sie einen Geruch aus nach brennenden Haaren.

Sie bestanden aus:

Zwei fettigen Substanzen, von denen die eine in Alkohol und Aether, die andere nur in Alkohol löslich war.

Einer grünlichen Substanz, die sich nicht deutlich charakterisiren liess, und nur modificirter Mucus, oder veränderte färbende Materie des Bluts, oder der grünen Materie der Galle analog zu seyn schien. Diese Substanz löst sich in Essigsäure in der Hitze, beim Erkalten sich wieder abscheidend in grünen Flocken, die sich nun auch im Wasser auflösen, was vor der Behandlung mit Essigsäure nicht der Fall. Diese wässrigte Auflösung wurde durch Schwefelsäure, Ammoniak, Tannin, salpetersaures Silber, schwefelsaures Eisenoxydul, Quecksilberchlorid, Platinchlorid und oxalsaures Ammoniak nicht getrübt.

Einer dem Mucus analogen Materie.

Einer dem Eiweiss analogen Materie.

Kohlensaurem Kalk.

Phosphorsauren Kalk in grosser Menge.

Spuren von Kieselerde.

(*Journ. de Chim. médicale VII.* 723).

Digitized by Google

Bestandtheile eines Gallensteins, welcher die Gallenblase eines Menschen gänzlich ausgefüllt hatte.

Dieser Gallenstein bestand nach Andral jun. (*Journ. de Chimie médical. VII.* 750) aus:

Cholesterin	33,5
gelber Materie	9,0
phosphorsaurer Bittererde	1,5
in Wasser auflöslichen Salzen	1,5
Wasser	48,5
	100.

Resultate vergleichender Untersuchungen von Lungen- und Lebersteinen, bei einem und demselben Pferde gefunden.

Lungenstein und Lebersteine, die sich bei einem und demselben Pferde fanden, hat Lassaigne untersucht. (*Journ. de Chim. médicale VII.* 690).

Lungensteine.

Thierische Materie	40
phosphorsaurer Kalk . . .	35
kohlensaurer Kalk	9
Chlornatrium und basisches kohlensaures Natron . . .	16 *).
	100.

Lebersteine.

Thierische Materie	50
phosphorsaurer Kalk . . .	45
kohlensaurer Kalk . , . .	4
Chlornatrium und basisches kohlensaures Natron . . .	1
	100.

*) Die Menge der in Wasser auflöslichen Salzen ist auffallend.
d. Red.

Digitized by Google

Die bei diesen Concretionen gefundene thierische Materie unterscheidet sich dadurch von der organischen Substanz der Knochen, dass die durch Kochen mit Wasser keine Gallerte giebt, sondern darin unlöslich bleibt und Eigenschaften des geronnenen Eiweisses zeigt.

Zusammensetzung einiger Harnsteine von Ratten.

Die zufällige und seltene Gelegenheit, mehre Harnsteine, die aus der Blase von Ratten erhalten worden waren, untersuchen zu können, bewog Lassaigne zur Analyse derselben, und er fand, dass sie aus oxalsaurem Kalk bestanden. Die Steine selbst hatten die Grösse von Hanfkörnern bis zur Kleinheit von Hirsenkörnern; sie waren hart, gaben ein weisslichtes Pulver und erschienen unter der Loupe durchscheinend und krystallinisch.

Fourcroy und Vauquelin fanden in den Harnconcretionen von Ratten zuerst oxalsauren Kalk. Die Harnsteine dieser Art haben vielleicht bei Thieren und Menschen denselben Ursprung aus den Nahrungsmitteln, welche die Elemente dieser Harnsteine gebildet enthalten. Die Ratten nagen bekanntlich in Ermanglung thierischer Nahrungsmittel, Holz, Papier, Wurzeln, Rinde u. s. w., und in einigen dieser Substanzen ist oxalsaurer Kalk enthalten. (*Journ. de Chim. med. VII.* 291).

Digitized by Google

Ueber die Existenz einer fetten Materie in den Harnsteinen;

von

E. Barruel *).

Da ich bei der Untersuchung eines Harnsteins eine fette Materie darin bemerkt hatte, die man nicht unter den Bestandtheilen der Harnsteine bisher angeführt findet, die indess schon Chevallier (*Journ. d. chimie medic. I.* 10) bemerkt hat, so prüfte ich vier verschiedene Harnsteine besonders in dieser Beziehung.

1.

Der erste Harnstein war von der Grösse einer Nuss und bestand aus vier Lagen. Die erste war weiss, dünn, zerreiblich, bestand gänzlich aus phosphorsaurem Kalk. Die zweite war grau, aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Bittererde, etwas Harnsäure und thierischer Materie gebildet. Die dritte, die grösste von allen, besass eine braune Farbe, warzige Structur und enthielt eine bemerkliche Menge kohlensauren Kalk, phosphorsauren Kalk, harnsaures Ammoniak und thierische Materie. Die vierte Lage machte den Kern aus, gebildet aus dünnen übereinandergeschichteten Blättchen, und war gänzlich aus Harnsäure gebildet. 0,903 m. der zweiten und dritten Lage wurden mit Alkohol gekocht. Die filtrirte Auflösung hinterliess beim Verdunsten 0,022 m. einer fettigen, gelben, nauseös riechenden, bei 50 bis 60° C. schmelzenden, auf Papier einen Fettfleck machenden Materie; Wasser wirkte nicht auf dieselbe, sie schwillt nur etwas darin auf, ähnlich wie das Gehirnfett.

---

*) Journ. de Chim. medical. VII. 114.

2.

Ein zweiter Harnstein, von der Grösse eines Hühnereis, war aus einer Schicht und einem Kern gebildet. Der äussere Theil dieser Schicht war grösstentheils weiss, bestand aus horizontalen Lagen und glänzenden krystallinischen Blättchen, und war aus phosphorsaurem Kalk mit vielen harnsaurem Ammoniak gebildet. Der innere Theil derselben war graulich, dünn, mit vielen sehr kleinen Krystallen bedeckt und enthielt phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Bittererde und wenig harnsaures Ammoniak. Der Kern hatte die Grösse einer Nuss und das Ansehn der sogenannten Maulbeersteine. Er bestand aus oxalsaurem Kalk und phosphorsaurem Kalk. In diesem Harnstein fand sich keine fette Materie.

3.

Der dritte Harnstein bildete eine zerreibliche, unregelmässige, körnigte Masse, von der Grösse einer Lambertschen Nuss. Er enthielt phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, Harnsäure, thierische Materie und fettige Substanz. Letztere besass dieselben Eigenschaften wie die des ersten Harnsteins, aber sie fand sich in einer noch grössern Menge, 0,903 Grm. des Harnsteins enthielten davon 0,104 Grm.

4.

Der vierte Harnstein besass das Ansehn der sogenannten Maulbeersteine. Die obere Lage desselben war dunkelbraun und bestand aus vorwaltendem oxalsauren Kalk, phosphorsaurem Kalk, etwas harnsaurem Ammoniak und thierischer Materie. Der Kern war gänzlich aus harnsaurem Ammoniak gebildet. Fette Materie fand sich nur eine Spur darin.

Die meisten Harnsteine dürften diese fettige Materie ent-

Digitized by Google

halten, denn diejenigen, in welche ich dieselbe fand, gehören zu den am gewöhnlichsten vorkommenden Arten *).

Analyse von Harngries und Harnsteine eines und desselben Kranken;

von

Guerenger **).

Der Harngries war schmutzig weiss, roch sehr urinös, röthete Lackmuspapier und enthielt phosphorsaure Ammoniak-Bittererde, sauren phosphorsauren Kalk, eine Spur einer harzigen Materie, azotisirte in Wasser und Alkohol lösliche Substanz, Mucus, verhärtetes Eiweiss und beigemengte unverbundene Körner von Kieselerde.

Der Harnstein, welcher aus der Blase desselben Kranken erhalten worden war, besass eine eiformige Gestalt; sein grössester Durchmesser betrug 3 Zoll 8 Linien. Er war weiss, warzig, zeigte dabei concentrische Schichten und bestand aus phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurer Ammoniak - Bittererde, harnsaurem Ammoniak, thierische Materie, Harz und etwas Kieselerde. Der Kern war fest, gänzlich aus harnsaurem Ammoniak gebildet. Der Harngries des Kranken stimmte also wesentlich in seinen Bestandtheilen mit der äussern Lage des Harnsteins überein.

Obwohl der Harnstein das Ansehn der sogenannten Maulbeersteine hatte, so erhielt er doch keinen oxalsauren Kalk.

*) Barruel ist geneigt, die Entstehung der fetten Materie aus der Wirkung von Ammoniak des Harns bei Harnsteinleiden auf die Schleimhaut der Blase abzuleiten. Es wäre zu wünschen, wenn deshalb Versuche über das Verhalten des Ammoniaks gegen die Schleimhaut angestellt worden wären.

d. Red.

**) Journal de Chim. med. VII. 225.

Digitized by Google

Abhandlung über den Wachtelweizen (la Rougette) Melampyrum arvense L.;

von

D. M. B. Gaspard.

(*Journal de Physiologie experimentale et pathologique par F. Magendie Tom. IX. p.* 236 — 286).

§. 1. Einige alte Autoren, wie Theophrast *) und Galen **), sprechen bestimmt von dieser Pflanze ***), aber keiner von ihnen hat, so viel uns bekannt, von der rothen oder violetten Farbe Nachricht gegeben, die deren Samen dem Brode mittheilen. Die neuern Schriftsteller über Botanik und Landwirthschaft begnügen sich damit, diese Thatsachen anzuführen, ohne jedoch darüber etwas mehr zu sagen oder deshalb Versuche anzustellen. Ich glaube jedoch, dass ein so auffallendes Phänomen eine genauere Untersuchung verdiente, die ich in chemischer und ökonomischer Hinsicht vornahm und deren Resultate hier folgen.

§. 2. *Melampyrum* bildet eine Gattung in der *Didynamia Angiospermia* Linnés, gehört in die Klasse oder Familie

*) *Tritico siculo proprium datur, quod Melampyrum vocant, quod est innocens, nec sicut lolium grave et caput tentans. Hist. plant t. VIII. Cap.* 5.

**) *Melampyrum autem nuncupatum ex tritici quoque mutatione generatur, sed pravitate quam plurimum a lolio reliquitur. De facult. aliment. Lib. 1. Cap.* 37.

***) Das Wort kommt auch in dem Werke des Dioscorides vor, dort bezieht er sich aber nicht auf die hier in Rede stehende Pflanze, sondern auf ein Oelgewächs, wahrscheinlich den Leindotter (*cameline*), *myagrum quod melampyrum aliqui vocant etc. De mat. med. T. IV. Cap.* 112. *Edit. Mathioli Venet.* 1565 *in Fol.*

Digitized by Google

der Personaten nach Tournefort und Adanson, zu den Pedicularien nach B. Jussieu und Desfontaines, zu den didynamischen Rhinanthoiden nach Ventenat, zu den Rhinantheen nach A. L. de Jussieu und zu den Personaten, Section der Rhinanthaceen nach Decandolle. Diese Gattung begreift mehrere Arten, allein ich befasste mich vorzugsweise nur mit der bereits in der Aufschrift genannten Species.

§. 3. Die Pflanze zu beschreiben, dürfte überflüssig seyn, da nichts Neues hinzuzusetzen ist, was nicht schon bereits bekannt wäre; dagegen füge ich mehrere Beobachtungen und Bemerkungen, die Synonyme, Vegetations-Art, Cultur, das Klima u. s. w. betreffend, bei. —

Das *Melampyrum* ist eine jährige- und Winterpflanze (*annuelle et hivernale*), d. h. sie durchläuft alle Perioden ihres Wachsthums binnen einem Jahre, muss aber vor dem Winter ausgesäet werden. Im November oder December treibt sie einige Blätter, was bisweilen erst im Februar oder März geschieht, sie fängt Ende Mai oder im Anfange des Juni zu blühen an und reift je nach dem Lande im Juli oder August. Zur Erndtezeit ist sie jedoch noch in voller Vegetation, weil ihre verschiedenen Blumen sich nicht zu gleicher Zeit, sondern nach und nach entwickeln. Man sieht also im Juli auf demselben Zweige unten reife Samen, in der Mitte abgewelkte Blumen, und an der Spitze solche, die sich erst im August öffnen.

§. 4. Man trifft sie vorzugsweise auf Weizen-Aeckern, allein sie kam auch gut zwischen der Gerste und dem Hafer fort, wohin ich sie im Spätjahre gesäet hatte. Sie verhält sich also nicht wie das *Lolium* (*ivraie*), das nur (?) im Weizen, oder *Bromus*, gewöhnlich *gru* genannt, der nur im Roggen wächst.

§. 5. Die unmittelbare Einwirkung der Hitze oder des

Digitized by Google

Sonnenlichtes sagt dem *Melampyrum* nicht zu; es lässt bald seine Zweige hängen, und fängt an, zusammenzuschrumpfen, und wenn die am Tage halb verwelkte Pflanze auch bei der Nacht sich wieder erhebt, so stirbt sie doch nach einigen Wochen oder selbst in wenigen Tagen ab. Dies ist die Ursache, warum der Wachtelweizen, den man in eine für ihn allein bestimmte Rabatte säet, nicht fortkommt, während dem er mit Getreide ausgesäet vollkommen gut vegetirt. Er bedarf also durchaus Schatten, wie ohne Zweifel alle andere Arten derselben Gattung, die alle in Wäldern oder auf Wiesen, an vor der Sonne geschützten Stellen wachsen *).

§. 6. Wahrscheinlich liegt hierin die Ursache, warum das Melampyrum vorzugsweise in kalten oder temperirten Ländern vorkommt, wie in Dänemark, England, Belgien, Deutschland, Frankreich, während dem es in einigen Floren warmer Länder nicht angeführt wird. Auch versicherten mich einige Militairpersonen, die sich lange in Spanien und dem Königreiche Neapel aufhielten, dort niemals Brod gesehen zu haben, das von dem Wachtelweizen gefärbt gewesen wäre. Indessen haben doch Theophrast und Galen, die in Griechenland, Kleinasien und Italien lebten, wie bereits erinnert wurde, davon geredet, und der erste dieser Autoren sagt noch besonders, dass er in Sicilien im Getreide sich finde. Dazu kommt nun noch, dass alle Arten dieser Pflanze in der Flora von Montpellier oder des südlichen Frankreichs verzeichnet sind. Wahrscheinlich aber kommen sie in diesen südlichen Gegenden nur an gebirgigten Orten vor, die weniger warm sind als die Ebenen.

§. 7. Das *Melampyrum arvense* gedeihet nur auf trocknem Boden, auf Kalkgebirgen, und fast gar nicht an

*) *M. pratense L. M. sylvaticum L. M. nemorosum L. M. cristatum L.*

feuchten lehmigen oder sandigen Stellen der Ebenen und Thäler. Dagegen kommt *Melampyrum sylvaticum* in Menge in feuchten Waldungen und in nicht kalkhaltigem Boden der Ebene fort, wo erstere unbekannt ist und auch schlecht gedeihet, wenn man sie aussäet.

§. 8. Alle Theile des Wachtelweizens sind röthlich oder violett, besonders aber sind die Blumen schön roth und zwar so dunkler, je weniger sie vom Getreide beschattet und mehr der Sonne ausgesetzt sind. Diese rothe Farbe ist die Ursache der Volksnamen *Rougette*, *Rougeole*, *Herbe rouge*, *Rouge-Herbe*, *Ardéne*. —

§. 9. Der Wachtelweizen wird von den Thieren begierig aufgesucht und gefressen, weshalb man vorschlug, ihn als Futterkraut zu ziehen, auch rühren davon die Namen Ochsen- oder Kuhweizen (*Blé de vaches*, *Blé de boeuf*). *Melampyrum silvaticum*, an einigen Orten unter dem Namen *Herbe à l'Aspic* bekannt, wird gleichfalls von den Thieren geliebt; auch lassen gute Hauswirthe die Pflanze im Mai und Juni sorgfältig für die Kühe sammlen. Die Vögel scheinen Widerwillen gegen die Samen dieser beiden Pflanzen zu haben, wenigstens Hühner und Tauben wollten sie nicht fressen und rührten sie kaum an. Auch die Pferde mögen diese Gewächse nicht.

§. 10. Wenn der Samen des Wachtelweizens zeitig ist, so fällt er sogleich aus den Kapseln, und säet sich selbst im Juli und August aus. Nur zu gut gedeiht er auch, wenn der Same mit unreinen Weizen im Spätjahr in die Erde kommt.

Samen, die ich im März, April, Mai, Juni, Juli, August und September säete, keimten nicht, wobei noch besonders zu bemerken ist, dass die in den Sommermonaten ausgesäeten, wenn sie von dem vorigen Jahre waren, in Fäulniss übergingen. Die im Frühjahre ausgesäeten und un-

verselirt gebliebenen Samen keimten erst im November, December, Januar, Februar oder März, früher oder später, je nach der Temperatur des Winters. Immer beobachtete ich, dass sie nur dann keimten, wenn es des Nachts leicht fror, am Tage aber wieder thaute. Niemals keimt der Same des Wachtelweizens früher, als wenn er fünf Wochen in der Erde lag, ungefähr wie der Zelleri, Petersilie u. s. w.

§. 11. An freier Luft verliert dieser Same seine Keimkraft binnen einem Jahre. Deswegen machte ich schon früher (*Séance publique de la Société du Jura, du Novembre* 1826 p. 29. *Idem anné* 1827 p. 32 — 35), bekannt, dass ein sicheres Mittel, das Getreide vor dieser Pflanze zu bewahren, darin bestehe, dass man alten Weizen zur Saat nehme.

§. 12. An dem Samen des Wachtelweizens habe ich keine besondere Krankheit, Rost, Mutterkorn, Brand u. s. w., beobachtet, ich sah nur, dass er vor und nach der Reife von einem kleinen Insekte angegriffen wird, dass, wie ich glaube, den Rüsselkäfern (*charançon*) sich nähert. Auch sah ich im Mai und Juni eine kleine Fliege aus einer schwarzen eiförmigen Puppe (*chrysalide*) kriechen, sie war in dem filzigen Zellgewebe des stumpfen alten Samens, nicht aber in dem innern Kern selbst abgesetzt. Die Blätter von *Melamp. arvense* und *silvaticum* werden öfters von einem Schmarotzerpilze (*Uredo rhinanthacearum*) befallen. —

§. 13. Untersucht man den Samen des Acker-Melampyrum gleich nach seiner Reife, so hat er fast die Farbe des rothen Bergweizens (*blé rouge des montagnes*). Auch in Hinsicht der Gestalt nähert er sich dem Weizen, nur ist er kleiner, hat keine Längenfurche und ist an einem Ende stumpfer. Es ist viel schwerer als Wasser, aber leichter als Korn und Weizen, übertrifft aber hierin etwas den Hafer, die Gerste und den Taumellolch. Die Consistenz ist hart

und gleichsam hornartig, so dass er sich schwer stossen lässt. Unter dem Pistill wird er wie Wachs flach gedrückt, giebt aber eigentlich kein Pulver. Der ganze Same hat keinen Geruch, allein zerquetscht haucht er einen Geruch nach Schwämmen oder Schlamm aus. Gekaut findet man den Geschmack anfangs zuckerartig und fade, hinterher aber eine Bitterkeit im Gaumen während des Schlingens, unter den Zähnen bleibt viel sehr weisses, elastisches Gewebe, das sich mit dem Marke der Binsen oder des Hollunders vergleichen lässt.

§. 14. Wenn der Same des *Mel. arvense* von demselben Jahre und in geringer Menge dem Weizen beigemischt ist, so kann man ihn darin bei oberflächlicher Betrachtung leicht übersehen, ist er aber älter, so bemerkt man ihn leicht, weil er alsdann, statt blond oder gelblich wie der des Weizens, dunkelbraun oder selbst schwarz wie Dinte geworden ist. Die blonde Farbe geht schon nach einigen Monaten in das Braune über, dann stellen sich schwarze Flecken ein, und zuletzt nach einem Jahre oder 18 Monaten wird er vollkommen schwarz. Hierin liegt ohne Zweifel die Ursache, warum die Pflanze den Namen *Μελάμπυρον*, *Melampyrum*, schwarzer Weizen (*blé noir*) erhielt *), nicht aber, wie es in manchen Schriften steht, wegen der Farbe, die dem Brode mitgetheilt wird; denn diese ist violett und nicht schwarz. —

§. 15 — §. 45 enthält die chemische Analyse des Samens des Wachtelweizens sehr ausführlich dargestellt; Herr Dr. G. behandelte ihn mit kaltem Wasser, mit heissem Wasser, mit Alkohol, mit Aether, mit Säuren, mit Alkalien und mit Feuer.

§. 46. Diese Untersuchung zeigte das Daseyn folgender Bestandtheile:

---

*) In Frankreich heisst diese Pflanze noch *queue de loup*, *queue de renard*, *cornette*, *mahon*, *gomon*.

1) Viel käseartige, sehr oxydirbare, in Wasser und Alkalien sehr lösliche Materie, die dagegen von Alkohol, Aether und Säuren nicht gelöst wird; die letztern, so wie adstringirende Stoffe präcipitiren sie; bei eingetretener Essiggährung coagulirt sie und nimmt eine schwarze Farbe an.

2) Eine kleine Quantität Eiweissstoff.

3) Eine ziemlich ansehnliche Menge Gummiharz, das in Wasser und Alkohol löslich ist, nicht aber im Aether.

5) Eine fette, weisse und concrete Materie, die man für Stearin oder absoluten Talg halten kann.

6) Ein gelbes flüssiges Oel, oder eine Art Elain.

7) Eine färbende gelbrothe (*fauve*), in Wasser, Alkohol und Säuren lösliche, in Aether unlösliche Materie.

8) Etwas zuckerartige, nicht krystallisirbare Materie.

9) Viel Holzfaser.

10) Endlich als Produkte der Verbrennung: schwefelsaures, salzsaures und vielleicht phosphorsaures Kali, viel phosphorsauren Kalk, etwas Kieselerde und Eisenoxyd.

Sie enthalten weder Gallussäure, noch Gerbestoff, noch Stärkmehl, noch Schwefel, und in der Asche befindet sich kein kohlensaurer Kalk.

§. 47. Ich wünschte zu wissen, ob die nämlichen Stoffe, die sich in dem Samen befinden, auch in den Stengeln, Blättern und Blumen des *Melampyrum* vorkommen. Ich stellte deshalb einige Hauptversuche mit verschiedenen krautartigen Theilen an, und es zersetzte sich: 1) Dass sie beim Kochen schwarz wurden und wie mit glänzender Dinte gefirnisst erschienen; dasselbe geschieht durch die Gährung, durch das Trocknen an der heiss scheinenden Sonne, oder sonst in einer erhöhten Temperatur *). 2) Dass sie beim Kochen vielen

*) Die Botaniker bemerkten auch, dass alle Arten von *Melampyrum* in den Herbarien schwarz werden.

Digitized by Google

schwammigen Schaum liefern, der jedoch nicht aus wahren Eiweissstoff gebildet zu seyn scheint. 3) Dass sie schnell in Gährung übergehen und dabei eine grosse Quantität saures Gas aushauchen, worauf die schwärzliche Flüssigkeit alsbald klar wird. 4) Dass ihr concentrirtes Dekokt, welches zähe (*lintescente*) und sehr braun ist, reichlich durch Alkohol, Galläpfel, schwefelsaures Eisen u. s. w. präcipitirt, dann farblos und hell wird, wie die Lösung des Samens selbst. 5) Dass dieselbe gekochte Flüssigkeit Lackmuspapier röthet. 6) Dass sie beim Zusatz von schwefelsaurem Eisen schwarz wird. 7) Dass sie von Säuren rosenroth, von Alkalien grüngelblich gefärbt wird. 8) Dass sie mehr oder weniger getrübt und präcipitirt wird von kleesaurem Ammoniak, salpetersaurem Silber und Quecksilber. 9) Dass die wohlgetrocknete Pflanze $\frac{1}{6}$ ihres Gewichts Asche liefert, die aus denselben Elementen besteht, wie die der Samen, doch mit dem Unterschiede, dass kohlensaurer Kalk und Metalloxyde reichlicher vorhanden sind. 10) Endlich dass Weizenbrod, welches man mit dem eben bemerkten concentrirten Dekokte anknetet (*pétrir*) eine zwar geringe, aber doch deutliche rosenrothe oder violette Farbe annimmt, was nicht der Fall ist mit der Macerations-Flüssigkeit.

Aus dem Angegebenen erhellt, dass die krautartigen Theile des *Melampyrum*, wie die Samen die käseartige Materie enthalten, aber weit weniger reichlich. Sie enthalten überdem Gallussäure, Chlorophyll und viele Kalksalze, die beim Verbrennen in kohlensaure Verbindungen übergehen.

§. 48. Mehrere Botaniker geben an, dass in den Pflanzen nicht nur einer und derselben Gattung, sondern auch der nämlichen Familie gleiche chemische Bestandtheile vorhanden sind. Sie behaupten daher ferner, man könne durch die Analyse nachweisen, ob eine Pflanzen-Familie wahrhaft natürlich,

Digitized by Google

d. h. aus richtig ausgewählten Gliedern zusammengesetzt sey.

Ich kannte zahlreiche Ausnahmen von dieser Regel in Betreff der Farbestoffe, der nährenden, heilkräftigen oder giftigen Bestandtheile der Gewächse, und wollte nun wissen, wie sich die Sache verhalte rücksichtlich jenes Stoffes des *Melampyrum*, welcher das Brod färbt.

Wohl überzeugte ich mich bald, dass jene Regel in Betreff der Arten derselben Gattung nicht trüge, denn bei der Analyse des Samens sowohl, als der krautartigen Theile des *Melampyrum silvaticum* bestätigte es sich, dass seine chemische Composition durchaus dieselbe sey, wie bei *M. arvense*, dass sie dieselben Phänomene bei der Gährung und beim Trocknen zeigt, dass sie in weniger als einem Jahre schwarz wird, und dass sie ebenfalls das Brod weinroth färbt. Es ist wahrscheinlich, dass die andern Arten ähnliche Produkte bei der Analyse geliefert hätten, wenn ich sie hätte untersuchen können.

§. 49. Die Sache verhielt sich nicht so mit dem Lausekraute, *Pedicularis palustris L.*; mit dem Ehrenpreis, *Veronica officinalis L.*; mit der Bachbunge, *Veronica Beccabunga L.* und mit dem Leinkraute, *Antirrhinum Linaria L.*, Gattungen oder Arten derselben Familie, die keine mit den vorigen vergleichbare Resultate liefern. Aber der Hahnenkamm, *Rhinanthus Crista Galli*, hat vollständig die von den Botanikern aufgesuchten Principien bestätigt. Die wässrige Maceration des pulverisirten Samens zeigte fast wie das *Melampyrum* die Bildung eines ähnlichen, aber weniger reichlichen schwarzen *Coagulums* (*caillot noir*). Setzt man den Samen dem Mehle oder Teige zu, so färbt er das Brod ebenfalls dunkelblau, wie man dies früher mit Recht schon argwohnte *), denn die Pflanze wächst nicht nur auf trocknen

*) *Crista galli . . . . floret Junio, Julio et Augusto, in pascuis et*

Digitized by Google

Wiesen, sondern auch zwischen dem Getreide, so dass wahrscheinlich jene Färbung des Brodes bisweilen mit Unrecht dem *Melampyrum* zugeschrieben wurde.

Obgleich *Euphrasia officinalis* und *E. Odontites L.* keineswegs bei der Gährung und bei der Analyse sich so verhielten wie der Wachtelweizen und der Hahnenkamm, so kamen sie doch diesen beiden Pflanzen weit näher, als das Lausekraut, der Ehrenpreis, die Bachbunge und das Leinkraut. Setzt man die käseartige Materie ihrer Samen dem Brode reichlich zu, so theilt er ihm eine deutliche violett-röthliche Färbung mit.

§. 50. Wenn man pulverisirten Wachtelweizen mit irgend einem Mehle mischt, und einen Teig davon macht, so beobachtet man keine Farbenveränderung, weder gleich, noch in der Folge. Setzt man aber diese Substanz im Uebermaasse zu, so wird die Oberfläche des Teigs nach 15 — 20 Stunden braun, während der untere Theil seine natürliche Farbe behält, was sich durch die oxydirende Einwirkung der Luft erklärt.

Die Resultate sind dieselben, wenn man diesen Samen mit Sauerteig angemachtem Mehle zusetzt und hernach der Gährung überlässt.

§. 51. Ich bereitete Mehlkleister mit Zusatz von *Melampyrum* und liess ihn lange kochen, aber er färbte sich weder roth noch violett, sondern wurde nur etwas grauer als gewöhnlich.

Zum Vergleich bereitete ich einen andern Kleister mit gegohrenem zum Backen fertigen Teige, und den ich im Wasser mit Wachtelweizen verrührte, ehe ich ihn auf das Feuer setz-

---

pratis, saepe etiam inter segetes, ubi pariter agricolis odiosa est, quia farinam caeruleo colore inficere creditur. H. B. Rupp. Flora Jen. p. 240. Edit. Halleri.

Digitized by Google

te, er wurde nach langem Kochen blau wie von der Indigstärke der Bleicherinnen. Ein anderer Kleister, eben so bereitet, wobei aber der Wachtelweizen erst während des Kochens zugesetzt wurde, färbte sich nicht blau.

§. 52. Ich liess ungesäuertes, nicht gegohrenes Brod, das man mit gestossenem *Melampyrum* geknetet hatte, backen; es wurde weder roth noch violett, sondern nur etwas weniger brauner, als gewöhnlich.

§. 53. Lässt man hingegen diesen Samen solchem Brode zumischen, das mit Sauerteig bereitet ist, und gehörig gegohren hat, so findet man es nach dem Backen bald rosenroth, bald violett, bald purpurroth, bald bläulich oder endlich so gefärbt, als wenn man Hefe von rothem Wein hinzugesetzt hätte; also mehr oder weniger, je nach der Dosis und der Quantität des Wachtelweizens. Es ist also aus diesem wie aus den vorigen Versuchen klar, dass die Färbung nur unter zwei unerlässlichen Bedingungen statt findet: 1) bei dem Backen; 2) bei der Gährung.

§. 54. Eine selbst sehr kleine Menge Wachtelweizen ist zu dieser Färbung hinreichend, ich bewies, dass das Pulver von 5 — 6 Granen dieses Samens ungefähr ein Pfund Brod ziemlich röthet.

Zu diesem Effect ist nicht der ganze Same nöthig, denn die, wenn gleich filtrirte Flüssigkeit der wässrigen Maceration färbt eben so gut oder noch besser als das Pulver, woraus hervorgeht, dass die in kaltem Wasser löslichen Stoffe dazu hinreichen.

Die Flüssigkeit der Abkochung hingegen röthet kaum das Brod oder giebt ihm nur eine schwache Rosenfarbe, wodurch die oben §.51 angegebenen Erfahrungen bestätigt und erklärt werden.

§. 55. Je frischer der Same ist, desto stärker färbt er; solcher, der 4 Jahre alt war, machte nur noch ein zartes Rosenviolett, während dem ein anderer, der einige Monate vor-

Digitized by Google

her gesammelt wurde, in gleicher Quantität das Brod sehr stark dunkelblau färbte. In dem ältern Samen wird der Farbestoff durch die sich darin von selbst entwickelnde Säure fixirt und weniger löslich. Man sieht also, dass der frische im Getreide schwerer zu erkennende Same schädlicher ist als der alte schon ganz schwarze und leicht zu erkennende (§. 14).

§. 56. Die violette Farbe des Brodes, worin *Melampyrum* ist, wird an der Luft dunkler, eben so durch die Einwirkung der Schwefel- und Salzsäure; die Salpetersäure macht es gelb und die Essigsäure rosenroth. Alkokol wirkt nicht darauf; aber in kaltem oder kochendem Wasser wird es etwas blasser, ohne sich jedoch darin aufzulösen. Chlor zerstört die Farbe, eben so Alkalien, die das Brod in eine schleimige Pulpe verwandeln, wenn man viel zusetzt; diese Reagentien, indem sie das Brod entfärben, nehmen selbst keine violette Coloration an.

§. 57. Obgleich einige Schriftsteller angeben, dass das so gefärbte Brod schädlich sey, so ist doch das Gegentheil durch Erfahrung bestätigt; nur ist solches Brod etwas schwerer im Magen, verursacht einigen Widerwillen, ist fade und weniger appetitlich. Hühner und Hunde fressen es gerne und ohne allen Nachtheil.

§. 58. Nicht blos das Weizenbrod wird von *Melampyrum* gefärbt, sondern auch das von Korn und Gerste, letzteres zumal sah aus als wie von blauer Dinte gefärbt; dagegen wurden Brod aus Mais und Buchweizen weit weniger gefärbt, zumal letzteres wurde nur blos rosenroth.

Ich versuchte Brod aus Kartoffeln zu backen, es war aber im Innern ein grauer, schmutziger und farbloser Brei, der keineswegs die Brodconsistenz hatte. Ich bemerkte nur einen röthlichen Anflug mit einigen violetten Punkten an der äussern Rinde.

§. 59. Nach allen angestellten Versuchen lässt sich anneh-

Digitized by Google

men, dass das färbende Princip in der käseartigen Materie liegt, die durch die Gährung und bei der Backhitze violett wird, während dem sie bei der Essiggährung eine schwarze Farbe annimmt.

§. 60. Hängt diese Färbung von einer blossen Modifikation der käseartigen Materie ab, oder von der Entwicklung und Erscheinung eines eigenthümlichen Farbestoffes? Ist der Vorgang hier derselbe wie bei dem Indigo, der auch nur durch die Gährung gebildet oder bemerklich wird, und den die Chemiker deswegen in gefärbten und ungefärbten eingetheilt haben? Ich weiss es nicht.

§. 61. Ich dachte auf Mittel, um beim Brodbacken die Wirkung des *Melampyrum* zu verhindern, fand aber nichts Zureichendes zu diesem Zwecke. Weicht man den Wachtelweizen und Samen zuvor in Alkohol ein, so färbt er das Brod nicht, aber dieses Mittel ist in der Praxis nicht anwendbar. Auch Alkalien, dem Teige zugesetzt, verhindern die Färbung, aber zugleich auch die Gährung oder das Gehen des Teigs, wenn man viel zusetzt; nimmt man weniger, so wird das Kali durch die Säure des Teigs neutralisirt und die Färbung dann nicht gehindert.

Das wahre, gegen das *Melampyrum* anzuwendende Mittel besteht nur darin, dass man, wie §. 11. gesagt wurde, nur ein Jahr alten Weizen zum Säen nimmt; überdem ist für gehörige Düngung zu sorgen, und reines Getreide auszusäen, und im Monat Juni die blühende leicht bemerkbare Pflanze auszuraufen; man muss ferner nicht nach den klüglichen Principien der Agricultur Getreide nach Getreide säen, sondern im Gegentheil auch Weizen, Klee, Heidekorn, Hackfrüchte (*plantes à sarcler*) oder Brache folgen lassen; den Weizen wohl sieben, ehe er auf die Mühle geschickt wird, und zum Brode nur altes Getreide oder altes Mehl anwenden.

§. 62. Noch muss man in Hinsicht der Brodbereitung

Digitized by Google

darauf aufmerksam machen: 1) dass auch die krautartigen Theile des *M. arvense* etwas das Brod färben, wenn eine gesättigte Lösung zugesetzt wird. 2) Dass der Same von *M. silvaticum* dieselbe Wirkung hat, wie der vorige. 3) Dass der Hahnenkamm und auch etwas die Augentrostarten die färbende Eigenschaft besitzen.

§. 63. Als allgemeine Resultate dieser Untersuchungen sind folgende anzunehmen:

1) Die Samen von *Melampyrum* und *Rhinanthus* enthalten die violette Farbe, womit sie das Brod tingiren, nicht von Natur. Diese Farbe entwickelt sich nur künstlich darin, ungefähr wie der Indig durch Hülfe a) der Gährung oder des Sauerteiges, b) des Backens oder eines Hitzgrades, der stärker ist als der des kochenden Wassers; dieses letzte entwickelt nur eine blaue, nicht aber eine violette Farbe.

2) Diese zufällige färbende Materie hängt von dem käseartigem Stoffe ab, den diese Samen reichlich besitzen; oder sie ist diese Substanz selbst modificirt durch die Gährung.

3) Die von dem Wachtelweizen erzeugte Farbe fixirt sich in dem Brode von fast allen Cerealien; doch stärker in dem einen als in dem andern, ohne dass die Ursachen hievon gehörig bekannt wären.

4) Die Färbung ist um so stärker, je frischer der Same ist.

5) Das so gefärbte Brod hat keinen bemerkbaren Nachtheil für die Gesundheit.

6) Es ist bis jetzt kein unschuldiges Mittel bekannt, das jene Färbung verhinderte.

7) Diese Farbe ist sehr ausdehnbar (*diffusible*), indem einige Grane *Melampyrum* zureichen, viel Brod zu färben.

Digitized by Google

Chlorkalk.

Ueber den innern Gebrauch des Chlorkalks bei syphilitischen Krankheiten, blennorrhoischen Augenentzündungen und bei der Lungensucht hat Dr. Gräfe in Berlin sehr erwünschte Folgen beobachtet.

Aqua Binelli.

Dieses ist ein in Italien erfundenes, bis jetzt noch geheim gehaltenes Mittel, zur augenblicklichen Stillung von Blutungen, welches, ohnerachtet die Chemie bis jetzt durchaus nichts Mineralisches, Saures oder sonst Wirksames darin hat entdecken können, dennoch auch nach den Beobachtungen von Herrn Geheim Rath Dr. v. Gräfe eine ausserordentliche Wirksamkeit, selbst bei durchschnittenen Carotiden an Thieren gezeigt hat. (*Hufeland's Journ.* 1832. *Erstes Stück* 122).

Gewöhnliche Behandlung der Cholera in Warschau.

Nach Herrn Foy ist die gewöhnliche Behandlungsweise der Cholera in Warschau folgende:

1) ein Aderlass von 12 bis 16 Unzen Blut am Arm;
2) Anwendung von 8 bis 12 Schröpfköpfen auf den Leib;
3) ein Bad von 25 bis 27° R.;
4) Reiben über den ganzen Körper;
5) Cataplasmen auf den Bauch;
6) warme Getränke, Infusion von Pfeffermünze oder Salepdekokt.

Digitized by Google

Folgende Formeln:

Salepdekokt . . . . 8 bis 12 Unzen.
Aqua amygdal. amarar. oder
Tinct. opii . . . . 1 Drachmen
Zur Zeit einen Esslöffel voll.

Bei Tage giebt man auch folgende Pulver:

Camphor
Opium . . . . ā 1 Gran.
Calomel . . . . $1\frac{1}{2}$ —
Sacchar. . . , ... 10 —
Zum Cataplasma:
Herb. Conii.
Spec. aromatic. . . . . . . ā 6 Unzen.
Sem. Lini et Aquae quant. suffic.

Pillen mit kohlensaurem Eisen.

Kali subcarbonici
Ferri sulphurici . . . ā 2 Drachmen.
Gummi arabic. . . . . . 18 Gran.
M. f. Pilul. Nr. 48.

Es werden täglich 3 bis 4 Stück genommen.

Die Zubereitung dieser Pillen erfordert besondere Aufmerksamkeit. Beim Zusammenreiben der beiden Salze werden sie flüssig, weil das gebildete schwefelsaure Kali nicht alles Krystallwasser absorbiren kann, welches die beiden Salze zuvor enthielten; erst durch ein anhaltendes Reiben entweicht dasselbe. Man hat statt des kohlensauren Kali, doppeltkohlensaures Natron genommen. Die Zubereitung geht leichter von Statten, die Pillen werden aber sehr hart. Man hatte diese Pillen sehr heilsam gefunden. Durch direk-

Digitized by Google

tes Vermischen von schwefelsaurem Kali und kohlensaurem Eisen hat man nicht dieselben Resultate erhalten (*Bullet. général. de thérapeutique; Journal de Pharmacie XVIII. 26*).

Mixtur des Dr. Gendrin gegen Bleikolik.

Alaun	1 Drachmen.
Wasser	4 Unzen.
Gummisyrup . . .	2 Unzen.

M.

Auf drei oder viermal zu nehmen.

Schwefelsäure-Limonade, als Präservativ gegen Bleikoliken.

Schwefelsäure.	1 Drachmen.
Wasser	3 Pfund.

M.

Täglich eine Tasse voll mit einem Glase Zuckerwasser zu nehmen.

Dritte Abtheilung.

Pharmacognosie.

Verfälschtes Opium;

von

Fr. Fischer

in Luxemburg.

Früher aufmerksam gemacht durch eine Bemerkung im Archive über eine verfälschte Opiumsorte, untersuchte ich eine

Digitized by Google

mir ebenfalls verfälscht scheinende, vielleicht dieselbe Sorte, näher.

Dieses Opium kömmt aus Frankreich, es bildet kleine, fast ovale, etwas flache Kuchen, 5 — 6 Unzen schwer, umgeben von einem blassgrünen unkenntlichen Blatte, wahrscheinlich Mohn, ausserhalb sowohl wie innerhalb mit vieler Sorgfalt mit *Rumex* oder *Polygonum* ähnlichen Samen durchknetet. Der Bruch ist matt, löcherig und uneben; Farbe dunkelbraunschwarz; Geruch zwar Opium ähnlich, aber auch etwas verschieden; von dem Innern nach der Oberfläche ächtem Opium etwas ähnlicher aussehend.

Zur näheren Bestimmung des Morphiumgehaltes, behandelte ich eine halbe Unze dieses Opiums nach der Wittstock-schen Methode.

Schon bei dieser Behandlung zeigten sich mehrere Verschiedenheiten im Aussehen der Flüssigkeiten, Rückstände und Niederschläge, welche aber nichts entscheiden konnten. Den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag trocknete ich, er wog zu meiner Verwunderung 1 Drachme 28 Gran, da doch die beste Sorte höchstens nur 30 Gr. gegeben hätte.

Meine Ueberraschung verminderte sich aber bald, da der Niederschlag mit Alkohol behandelt kaum sich verminderte. Der Rückstand des Niederschlages ward nun der Gegenstand weiterer Versuche; er war schwarzbraun, getrocknet, stellte er ein leichtes Pulver von derselben Farbe dar.

Der aufsteigende Verdacht, es möge mit Farbestoff verbundene Magnesia seyn, bestätigte sich bald völlig. Nämlich: bei starkem Glühen ward der Niederschlag weissgrau und blieb trocken; in Salz- und Salpetersäure war er leichtlöslich unter Ausscheidung brauner Flocken; die zur Trockne abgerauchte salzsaure Lösung zerfloss an feuchter Luft, und wurde diese salzsaure Verbindung stark geglüht, so verlor sie ihre Säure.

Hieraus geht hervor, dass der Niederschlag Magnesia war.

Digitized by Google

Der alkoholische Auszug gehörig verdampft, schied unkenntliche braungefärbte Krystalle und zugleich ein braunes Harz aus. Nachdem das Harz abgesondert worden war, wurden die braungefärbten Krystalle in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst und die Auflösung filtrirt; das Filtrat gehörig abgedampft gab eine geringe Menge von kleinen kubischen glänzenden und hart anzufühlenden Krystallen; eben solche lieferte auch das auf dieselbe Art behandelte Harz, aber noch weit weniger; federartige salzsaurem Morphium ähnliche Krystalle waren durchaus nicht wahrzunehmen.

Die Form, Glanz, Geschmack und Feuerbeständigkeit überzeugten mich sogleich, dass diese Krystalle Kochsalz waren. Letzteres war aus dem nicht genug ausgewaschenen Niederschlag mit Ammoniak durch den wasserhaltigen Weingeist ausgezogen worden.

Das Aussehen, der gänzliche Mangel an Morphium, besonders aber der grosse Gehalt an Magnesia legen deutlich an den Tag, dass die beschriebene Sorte Opium verfälscht sey; zugleich giebt die Magnesia ein Fingerzeichen, dass die Alkaloide auf die in Frankreich gewöhnlich angewandte Methode entfernt worden seyn. Warnung vor solchem Opium ist natürliche Folge.

Berichtigung.

Auf S. 73. Zeile 5. und 6. von oben sind die Zahlen versetzt; es muss heissen:

Antimonoxyd	43,35
Kalibitartrat	49,25

Digitized by Google

Literarische Anzeigen.

Leipzig. In der Hahnschen Verlagsbuchhandlung ist erschienen und durch alle Buchhandlungen zu beziehen:

Roth, D. A. G., Manuale botanicum peregrinationibus botanicis accommodatum; sive Prodromus enumerationis plant. Phaenogam. in Germania sponte nascentium. 3 Tomi. 1830. 16mo. Velinppr. cart. 4 Rthlr.

Die

Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben zu Berlin von *J. G. Poggendorff.* gr. 8. mit Kupfern,

werden auch für 1832 ununterbrochen fortgesetzt und behalten, sowohl in Betreff des Stoffes als der Form, ganz die frühere Einrichtung. Wie bisher wird das Bestreben des Herausgebers dahin gerichtet seyn, den Lesern Alles mitzutheilen, was für die in das Bereich der Zeitschrift gehörenden Wissenschaften von Interesse ist, für die Gediegenheit der Aufsätze aber bürgen die Namen der Herren Mitarbeiter. Regelmässig zu Ende eines jeden Monats erscheint ein Heft mit den nöthigen Kupfern u. s. w., deren vier einen Band bilden. Der Preis des Jahrgangs von 12 Heften (circa 120 Bogen) ist 9 Rthlr. 8 Gr.

Alle Buchhandlungen und Postämter nehmen Bestellung darauf an.

Leipzig den 2. Jan. 1832.

Joh. Ambr. Barth.

Wohlfeile wissenschaftliche Compendien.

Wir empfehlen folgende nützliche Werkchen als belehrend und wegen ihrer nunmehrigen grossen Wohlfeilheit als sehr geeignet, dem Unterricht in Lehranstalten zum Grunde gelegt zu werden. Sie sind sämmtlich in Taschenformat auf feines Velinpapier schön gedruckt, mit artigen Kupfern und Steindrücken.

Abriss der gesammten Archäologie

für Nichtgelehrte. 2 Theile. Nach Champollion-Figeac von M. Fritsche. Mit Umrissen. 16. (36 Bogen.) 2 Theile bisher 1 Thlr. 6 Gr., jetzt 12 Gr.

Vollständiger Abriss der Astronomie,

oder Darstellung der Natur und der Bewegung der Himmelskörper, nebst einer historischen Einleitung, Biographien der vorzüglichsten Astronomen und einem astronomischen Bücher- und Kunstwörterverzeichnisse, nach Bailly von G. A. Jahn. Mit 4 Kupfern. 16. (25 Bogen.) bisher br. 18 Gr., jetzt 6 Gr.

Vollständiger Abriss der Botanik.

1r Band: Organographie und Systemkunde. Enthaltend die Anatomie der Pflanzen, die Beschreibung aller Organe und ihrer Modificationen, die Systemkunde oder Auseinandersetzung der Systeme und Classificationen, Methoden und eine geschichtliche Einleitung. —

2r Band: Physiologie und Pathologie der Pflanzen, oder das Studium ihrer Organisation, Verrichtungen und Krankheiten, die botanische Geographie, die Biographien der vorzüglichsten Botaniker, ein Verzeichniss der besten Schriften und ein Glossarium. Nach Dr. J. P. Lamouroux von Dr. F. A. Wiese. Mit Kupfern. 16. (50 Bogen.) 2 Bände bisher 1 Thlr. 12 Gr., jetzt 12 Gr.

Die unorganische Chemie.

1r Band. Eine Darstellung der allgemeinen Grundsätze der Chemie und Beschreibung der einfachen und zusammengesetzten unorganischen Körper, nebst einer historischen Einleitung. —

Die organische Chemie.

2r Band. Eine Darstellung der chemischen Untersuchungen der Pflanzen und Thiere und der vorzüglichsten Gifte, nebst einem Anhange, enthaltend Lebensbeschreibungen ausgezeichneter Chemiker, eine chemische Bibliographie und chemisches Wörterbuch. Nach J. J. Paupaille von Dr. C. G. Ch. Hartlaub. Mit Kupfern. 16. (44 Bogen.) Beide Bände bisher 1 Thlr. 8 Gr., jetzt 12 Gr.

Historischer Abriss der älteren und neueren Literaturen.

Vom Anbeginn bis zum Ende des 18ten Jahrhunderts. Nach C. Turles vom Prof. Dr. O. L. B. Wolff. Mit 1 Vign. 16. (22½ Bogen.) bisher br. 12 Gr., jetzt 6 Gr.

Grundriss der Staatswirthschaft.

Mit einer geschichtlichen Einleitung, einer Lebensbeschreibung der Staatswirthe, einem Katalog und einem Verzeichniss der Kunstausdrücke nebst ihrer Erklärung. Nach Prof. Ad. Blanqui von Heldmann. Mit 1 Vign. 16. (12 Bogen.) bisher br. 12 Gr., jetzt 6 Gr.

Leipzig. Industrie-Comptoir.

Digitized by Google

ANNALEN
DER PHARMACIE.

II. Bandes zweites Heft.

Erste Abtheilung.
Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Ueber den stündlichen Gang des Barometers und Thermometers im Jahre 1828 zu Salzuflen im Fürstenthum Lippe-Detmold;

von

Rudolph Brandes und Wilhelm Brandes.

Erster Theil.

Die Ebbe und Fluth der atmosphärischen Luft, welche durch das periodische Steigen und Fallen des Barometers sich zu erkennen giebt, ist schon länger denn seit anderthalb Jahrhunderten beobachtet worden. Die grosse Einzelnheit aber, in welcher diese Beobachtungen da standen, scheint hauptsächlich die Ursache gewesen zu seyn, dass man dieser wichtigen Erscheinung keine allgemeine Aufmerksamkeit widmete und sie besonderen Zufälligkeiten zuschrieb. Als aber dies regelmässige Steigen und Fallen unter den Tropen auf das Unwiderleglichste durch spätere Beobachter dargethan worden war, so erreichte dieses Phänomen unter den Arbeiten Alexander von Humboldt's, welcher dasselbe in Südamerika beobachtete, an den Küsten wie im Innern, in Thälern wie

Digitized by Google

auf Gebirgen, alsbald eine solche Wichtigkeit, dass die Beobachtungen zur vollendeteren Darstellung dieser Erscheinung sich vermehrten und die Ebbe und Fluth der Atmosphäre als ein grosses und bestimmtes Naturverhältniss unsers Planeten hervortrat, unabhängig von blossen Zufälligkeiten, wie man früher vermuthet hatte, so unter andern Playfair [1]), Flinders [2]), Cotte [3]) und andere.

Die Regelmässigkeit in der Periodicität des Steigens und Fallens des Barometers trat vorzüglich zuerst deutlich hervor in den Beobachtungen, welche im Jahr 1752 von Varin, des Hayes und de Clos auf den Antillen angestellt wurden [4]). Im Jahre 1666 aber beobachtete Dr. Beale eine derartige Regelmässigkeit auch in Europa; denn es sollte nach ihm, sowohl im Sommer als im Winter, an dem kalten Morgen und Abend das Barometer höher stehen als an dem wärmern Mittage [5]).

Aus von Humboldt's Darstellungen dieses Naturverhältnisses, aus der Arbeit von Muncke im *I. Bande der neuen Auflage des Gehlerschen physikalischen Wörterbuchs* und anderen Abhandlungen darüber ersehen wir, dass eine geraume Zeit verging, in welcher dieses Phänomen nicht merklich beachtet wurde, vielleicht desshalb, weil, wie die spätern Forschungen gezeigt haben, in den nördlichen Breiten, und überhaupt entfernter vom Aequator, die Regelmässigkeit des Steigens und Fallens des Barometers nicht in

---

1) *Edinb. Phil. Transact. V.* 6.

2) *Turkey marit. Geogr. I.* 515.

3) *Traité de Meteorol. Paris* 1777. 324.

4) *Mém. de l'academie de Paris VII.* 442.

5) *Phil. Transact. No.* 9. 153. Vergl. Brewster in *Edinb. Journ. of Science II.* 335. *IV.* 290; Kämtz in *Schweigg. und Schweigger-Seidel's Journ. XLVI.* 459.

Digitized by Google

dem kurzen Raume eines Tages erkannt werden kann, wie dieses innerhalb der Tropen der Fall ist, sondern durch erst längere Zeit fortgesetzte Beobachtungen hervortritt, indem hier mehrfache Störungen eintreten, welche die Regelmässigkeit in dem Gange des Barometers modificiren.

Nach und nach mehrten sich die Beobachtungen nicht nur für die südlichen Regionen, sondern auch auf eine zahlreiche Reihe von Oertern in Europa sich ausdehnend.

Der Pater Bèze soll 1690 zu Pondichery und Batavia die regelmässigen stündlichen Schwankungen wahrgenommen haben; ein unbekannter holländischer Physiker beobachtete sie zu Surinam [6]); sie wurden beobachtet von Boudin zu Chandernagor in Indien, von Godin, Bouguer und la Condamine in Quito 1735; durch de Chanvalon 1751 in Martinique [7]); vom Chiminello in Padua, von v. Swinden und Muschenbroek in Leyden [8]); von Adanson am Senegal, von Alzate y Ramirez und Gama in Mexiko 1769, in einer Höhe von 1200 — 1400 Toisen über der Meeresfläche [9]); durch Planer in Erfurt [10]); von Rosenthal in Nordhausen [11]); Hemmer in Manheim [12]); Toaldo in Venedig [13]); von Lamanon und Mongès, 1815, auf der Reise mit la Pèrouse, auf dem atlantischen Ocean [14]); von Duc Lachapelle; von Farquhar, Pearce

---

6) *Journ. lit. de la Haye* 1722. 234.

7) *Voyage à la Martinique* 145.

8) *Introduct.* §. 2070.

9) *Cotte, Traité de Meteorol. p.* 1336.

10) *Observ. oscill. mercur. in tub. Torric. Erf.* 1780.

11) *Act. Acad. Mongunt. ad ann.* 1780 *et* 1781. 14.

12) *Hist. et Coment. acad. Theod. Pal. Manheim* 1790. *VI.* 50.

13) *Saggio meteorol. Padova* 1781.

14) *Voyage de la Peyrous IV.* 253.

Digitized by Google

und Balfour zu Calcutta [15]); von Cassan zu St. Lucie [16]); durch v. Humboldt in Südamerika, zu Cumana und an mehren andern Orten [17]); von Bento, Sanchez Dorta zu Rio Janeiro [18]); durch Arago in Spanien und Frankreich, durch Horsburgh an den Küsten von China und Ostindien, 1805 [19]); durch Horner und v. Langsdorf auf der Südsee, bei der Krusensternschen Reise um die Welt [20]); durch Leopold v. Buch zu las Palmas auf Gran Canaria [21]); von Simonoff zwischen 10 und 30° S.; von Coutelle in Cairo [22]); von Wright auf Ceylon [23]); von Sabine auf der nordwestlichen Küste von Afrika, in Sierra-Leone, Sct. Thomas und Jamaika 1822 [24]); Hallström in Abo; Brewster in Rom; Herrenschneider in Strassburg; v. Yelin in München; Muncke in Heidelberg; Boussignault und Rivero in la Guyara und auf den Cordilleren von Columbien [25]); von Eschwege in Brasilien [26]); Kämtz in Halle; Marhienicz in Krakau [27]) u. m. a.

Diese zahlreichen Beobachtungen bewährter Forscher lassen über die Existenz des Phänomens keinen Zweifel übrig, und beweisen, dass die Ebbe und Fluth in der Atmosphäre

---

15) *Asiat. Research.* 1791.
16) *Gren's J. III.* 108.
17) *a. o. a. O.*
18) *Mém. de Petersb. I.* 464.
19) *Bibl. brittanniq. XXXIV.* 207.
20) *S. v. Krusenst. Reis. III.* 154.
21) *Denkschr. d. Berl. Akad.* 1820. 113.
22) *Descr. de l'Egypt. III. Livrais.* 335.
23) *Edinb. philos. Journ.* 1823. *Octbr.* 398.
24) *Meteorolog. Essay's and Observat. by J. F. Daniell.* 1824.
25) *Annales de Ch. et de Phys. XXV.* 427.
26) *Gilb. Annal. LIX.* 129.
27) *Schweigg. Journ. LIV.* 74.

Digitized by Google

in den verschiedensten Gegenden der Erde statt finde, auf der Meeresfläche wie in niedrigen und bedeutenden Erhebungen auf dem Festlande. Die Resultate dieser Beobachtungen, die selbst hier anzuführen unnöthig seyn würde, da sie grösstentheils in den Abhandlungen von v. Humboldt [28]), Hallström und Kämtz sich finden, ergaben im Allgemeinen, dass zwischen den Wendekreisen das Steigen und Fallen so regelmässig ist, oder in so sich gleichbleibenden Perioden statt findet, dass, wie von Humboldt sagt, diese Regelmässigkeit der Aenderungen überrascht; ferner ergiebt sich aus den Beobachtungen, dass diese Regelmässigkeit, besonders auf dem Festlande, mit der Annäherung zu den Polen, weniger deutlich hervortritt, indem locale Einflüsse die normale Periodicität modificiren. Wenn daher nach von Humboldt zu Cumana ein Tag und eine Nacht hinreichen, um den Gang des regelmässigen Steigens und Fallens des Barometers im Allgemeinen kennen zu lernen, so sind dagegen in Europa die Mittel aus Beobachtungen nöthig, die 20 bis 30 Tage lang fortgesetzt wurden.

Der Gang der regelmässigen täglichen Oscillationen des Barometers wird durch 4 Punkte bestimmt, welche zwei höchsten (die Wendestunden nach Ramond) und zwei niedrigsten Ständen entsprechen, die das Barometer in diesem Zeitraume erreicht, von diesen fällt ein *Maximum* und ein *Minimum* auf den Tag, und ein *Maximum* und ein *Minimum* auf die Nacht. Der Eintritt dieser Perioden ist, wie bereits bemerkt worden, an allen Orten der Erde nicht gleichzeitig; aber er fällt auch nicht überall an einem und demselben Orte in dem ganzen Jahresraume auf dieselbe Zeit.

---

28) *Schweigg. Journ. XLVI* und *XLVII. Poggendorff's Annalen XII.* 299, aus den *Voy. aux regions equinox. T. X.*

Digitized by Google

Selbst unter den Wendekreisen, wo nach von Humboldt die Oscillationen das ganze Jahr hindurch einen so regelmässigen Gang befolgen, beobachtete dieser grosse Naturforscher Unregelmässigkeiten. In Bombay wird, nach Horsburgh, während der Regenzeit, die Regelmässigkeit der Perioden durch den Regen gänzlich unterbrochen, so wie aber der Himmel nur auf einige Stunden heiter wird, tritt diese Regelmässigkeit wieder ein; selbst die Gebirge, welche die Enge von Sincapore einschliessen, reichen hin, die Periodicität der stündlichen Schwankungen zu unterbrechen. Auf dem Meere aber ist selbst in der Regen-Jahreszeit der Gang sehr regelmässig. Auch Simonoff's Resultate ergeben den viel gleichförmigeren Gang der Perioden auf dem Meere wie auf dem Festlande. Da nun im Allgemeinen, nach von Humboldt, am Fusse der Cordilleren, wie auf der Hochebene derselben die Wendestunden so sehr gleich sind, so scheint in Indien auch die Gestalt des Landes einen Einfluss auf die atmosphärische Ebbe und Fluth zu besitzen, und der Grund dieses Unterschiedes in der Verschiedenheit der klimatischen Verhältnisse zwischen Amerika und einem Theil des tropischen Asiens zu liegen. Fast allenthalben bringt derselbe Wind (ONO oder OSO) zwischen den Tropen Luftschichten von naher gleicher Temperatur, in Indien werden durch veränderliche Moussons Anhäufungen von bedeutenden Luftmassen in den Gebirgen erzeugt, und darin dürften auch die Störungen in den Schwankungen des Barometers liegen, welches in einiger Entfernung von den Küsten seinen regelmässigen Gang hat. Unanue fand, dass selbst die Wendestunden sich zu ändern schienen, wenn man auf die Cordilleren von Peru steigt und sucht die Ursache der eintretenden Verzögerungen in den Epochen ebenfalls in den Winden, welche auf den Küsten des stillen Meeres und in den engen Thälern der Anden eine verschiedene Richtung

haben. Dorta fand die Perioden in Rio Janeiro, 1785, regelmässig; eben so Freycinnet bei hellem Wetter im Augustmonat, während sie bei Eschwege's Beobachtungen sich versteckt zeigten, dagegen in den entfernteren Ebenen sich regelmässig beurkundeten. Die Beobachtungen von Ramond ergeben, dass in den nördlicheren Breiten die Wendestunden, nach den Jahreszeiten sich ändernd, auf verschiedene Stunden des Tages fallen, so zwar, dass die beiden Epochen am Tage im Winter der Culmination der Sonne näher liegen als im Sommer [29]). Gleiche Resultate liefern die Beobachtungen von Chiminello. Solche Abweichungen ergeben sich noch aus den Resultaten mehrerer anderer Beobachtungen von Naturforschern, die dieses Phänomen in nördlichen Gegenden beobachtet haben.

Der Umstand, dass die Wendestunden nicht allenthalben gleichzeitig eintreten, auch an einem und demselben Orte zu verschiedenen Jahreszeiten auf verschiedene Stunden fallen, macht es nothwendig sich an die Erfahrungen zu halten, und zur genaueren Kenntniss dieses Verhaltens der Atmosphäre unseres Planeten sind deshalb noch an vielen verschiedenen Orten zahlreiche Beobachtungen anzustellen, um die Ursache und die Grösse dieser Abweichungen näher zu ergründen und diese merkwürdige Naturerscheinung in ihrer Reinheit zu erkennen.

Diese Bedingung, dass zur genauen Kenntniss des Gegenstandes noch zahlreiche Beobachtungen von verschiedenen Orten der Erde nöthig sind, veranlassten uns, da wir zu dem wegen der Führung unsers meteorologischen Tagebuches ein besonderes Interesse dafür hegten, ein ganzes Jahr dazu anzuwenden, um durch stündliche Beobachtungen am Barometer die periodischen Wendestunden der atmosphäri-

---

29) *Mém. de l'Instit.* 1808. 103.

Digitized by Google

schen Ebbe und Fluth für unsere Gegend kennen zu lernen, und zugleich zu untersuchen, ob diese Wendestunden in den verschiedenen Jahreszeiten auf verschiedene Tageszeiten fallen. Zugleich wünschten wir uns zu belehren, welchen Einfluss die jährlichen Mittel aus den einzelnen 24 Stunden des Tages auf das Gesammtmittel des ganzen Jahres ausüben können, um auch die Meereshöhe unseres Ortes genauer kennen zu lernen, da es schon an sich interessant ist, die Meereshöhe eines Ortes zu wissen, und diese Kenntniss auch Geognosten willkommen seyn muss, die unsere Gegend besuchen, um einen Ort darin zu finden, dessen barometrisches Mittel sehr genau bekannt ist und worauf sie ihre Beobachtungen reduciren können.

Das Mühevolle, was mit der Ausführung unsers Vorsatzes verbunden war, ein ganzes Jahr hindurch, stündlich Tag und Nacht, das Barometer und Thermometer zu beobachten, und 365 mal 24 Beobachtungen am Barometer auf eine Normaltemperatur zu reduciren, konnte uns allerdings nicht entgehen. Indessen war unser Verlangen, auf diese Weise der Wissenschaft etwas zu nützen und zur Kenntniss dieses Phänomens ein Scherflein beizutragen, zu gross als dass die Vorstellung der damit verbundenen Schwierigkeiten uns von der Ausführung hätte abschrecken können. Es wurden aber alle Einrichtungen so getroffen, dass die Beobachtungen auf die bequemste Weise ausgeführt werden konnten [30]).

30) Das Barometer wurde neben meinem Wohnzimmer *par terre* aufgehangen. Der Aufhängepunkt ist $7\frac{1}{2}$ Fuss über der Sohle des Marktplatzes vor meiner Wohnung. Das Instrument ist ein Heberbarometer, von **Loos** in Darmstadt verfertigt; der Nonius zeigt $\frac{1}{10}$ Linie, bei einiger Uebung kann man auch $\frac{1}{100}$ Linie schätzen. Die Röhre des Barometers hat im Lichten 2,7 Linien Durchmesser. Für die Güte des Instruments spricht, dass ich dasselbe vor mehreren Jahren

Digitized by Google

Um das Interesse und die Nützlichkeit dieser Arbeit zu erhöhen, hielten wir es für angemessen, auch die Wärme der Luft in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen, und über deren Gang in den verschiedenen Tages- und Jahreszeiten für unsere Gegend ein möglichst genaues Resultat zu erhalten. Es wurde daher auch ein genaues Thermometer, vom Herrn Dr. Körner in Jena verfertigt, an einem geeigneten Platze im Freien 17 Fuss über dem Strassenpflaster befestigt, wo es den directen Sonnenstrahlen nicht ausgesetzt war, und wie das Barometer stündlich beobachtet. Auch haben wir nicht unterlassen, in unsern Tafeln die Richtung der Winde beim Barometer und die Regen- und die Verdunstungsgrösse beim Thermometer anzugeben, da wir besonders durch die Herrn von Buch, Kämtz, Schouw, Dove, Schübler u. a. die Wichtigkeit dieser Verhältnisse mehr und mehr kennen gelernt haben.

Da es unsere Kräfte übersliegen haben würde, allein unausgesetzt stündlich Tag und Nacht diese Beobachtungen

---

auf einer Reise durch die Schweiz mit mir führte, ohne dass es im Geringsten litt. Ich habe dieses Instrument zu verschiedenen Zeiten mit andern Barometern verglichen, die erst kürzlich aus ausgezeichneten Werkstätten kamen, so mit Herrn Professor Fr. Hoffmann mit einem Barometer aus der Pistorschen Werkstätte in Berlin, mit Herrn Catastergeometer Vorländer in Paderborn, mit verschiedenen Barometern von Breithaupt in Cassel, mit Herrn Dr. Garthe in Rinteln, gegenwärtig Professor in Cöln, noch kürzlich mit einem von ihm selbst verfertigten Barometer, und mein Barometer hat sich stets bewährt. Das Thermometer am Barometer findet sich neben der Fassung desselben. Der Gang desselben stimmt mit mehrern andern Thermometern überein, welche vom Herrn Dr. Körner in Jena verfertigt worden sind.

R. Br.

Digitized by Google

auszuführen, so mussten wir deshalb auch auf Mithülfe für dieselben denken, die wir in den Herrn Ebeling, Schröder und Höcker fanden [31]). Mit dem Eintritt des Jahres 1828 fingen wir unsere Beobachtungen an, und sie wurden stündlich fortgesetzt und sofort in ein gehörig rubricirtes Buch eingetragen. Anfangs hielten wir die Beobachtungszeiten so, dass stets mit der halben Nacht abgewechselt wurde; nach einigen Monaten aber kamen wir von diesem Turnus zurück, indem wir durch die zu kurze oft unterbrochene Nachtruhe, bei den gehäuften Geschäften in der Officin und unsern anderweitigen Arbeiten, nicht im Stande waren, dieses auf die Dauer auszuhalten, sondern den Turnus dahin änderten, dass jeder von uns, so wie die Reihe kam, eine ganze Nacht wachte bis Morgens fünf Uhr, wo die Ablösung Statt fand. Bei dieser Anordnung befanden wir uns besser, wie bei der vorigen. In den letzten Monaten aber wurden unsere Kräfte durch die häufigen Nachtwachen und unsere täglichen Geschäfte zu sehr erschöpft, so dass wir uns genöthigt sahen, nur eine Nacht um die andere zu wachen, um die Beobachtungen anzustellen; aber auch in den Nächten, die nicht durchwacht wurden, wurden die Beobachtungen stündlich bis Abends 10 bis 11 Uhr fortgesetzt, und am andern Morgen, spätestens um 5 Uhr, wieder angefangen. In den letzten Monaten sind daher die Barometerstände, wo nicht beobachtet wurde, nach Wahrscheinlichkeit interpolirt, indem man die Barometerstände einzeichnete nach dem Gange des Barometers am abgelaufenen Tage und dem am folgenden Morgen, in Bezug auf die in der Nacht zuvor wirklich beobach-

---

31) Diese Herrn waren damals in meiner Officin angestellt und schon durch die Führung unsers meteorologischen Tagebuchs zu Beobachtungen dieser Art völlig eingeübt.

R. Br.

Digitized by Google

teten Stände. Wir führen diese Bemerkungen an, um darnach die Zuverlässigkeit unserer Arbeit beurtheilen zu können. Auf keinem Fall kann durch diesen Umstand ein bedeutender Fehler angenommen werden, welcher das Resultat der vielfach überwiegenden, ganze Nächte hindurch wirklich gemachten Beobachtungen, so wie derjenigen, das ganze Jahr hindurch unausgesetzt wirklich angestellten, merklich würde modificiren können. Auch können wir hierüber uns füglich auf Hallström beziehen. Dieser ausgezeichnete Physiker bemerkt [32]): „Das Endresultat dieser Untersuchung besteht also darin, dass zur genauen Kenntniss der täglichen periodischen Veränderungen des Barometerstandes noch ein fortwährendes Sammeln von möglichst vielen Beobachtungen in allen Ländern erforderlich ist. Doch ist klar, dass jetzt, wo das Factum völlig erwiesen ist, Beobachtungen von einigen wenigen Tagen, wie sie Reisende anstellen können, nicht mehr hinreichend sind, sondern dass die Wissenschaft anhaltende, wenigstens ein Jahr lang fortgesetzte Beobachtungen erfordert. Es wäre für diesen Gegenstand von Wichtigkeit, wenn man an gewissen Stationen das Barometer längere Zeit hindurch beobachten wollte, an so vielen Stunden des Tages, als es die Umstände nur erlaubten. Ich habe mich durch eigene Erfahrung überzeugt, dass diese Arbeit ohne besondere Anstrengung sich ausführen lässt, und dass man nicht ängstlich nach einer absoluten Vollkommenheit zu streben braucht, weil hin und wieder eintretende Lükken, ohne merklichen Schaden für die Sache, nach den Uebereinstimmungen mit den übrigen Beobachtungen leicht ausgefüllt werden können."

32) *Poggend. Annal. XI.* 275.

Digitized by Google

Was nun unsere Beobachtungsreihe betrifft, rücksichtlich der Zahlen, die sie enthält, die nicht auf wirklichen Beobachtungen beruhen, so können diese, wie bereits bemerkt, einen nur sehr geringen Einfluss auf das Ganze haben. Es müssen die Tabellen die Barometerstände, in Bezug des periodischen Steigens und Fallens, der Wahrheit möglichst nahe kommend angeben, weil die darin enthaltenen Zahlen für die Barometerstände von Morgens 5 — 6 Uhr, den ganzen Verlauf des Tages hindurch und des Nachts bis 10 — 11 Uhr, während des ganzen Jahres unausgesetzt, auf wirklichen Beobachtungen beruhen, dasselbe gilt auch noch von den in allen Nächten angestellten Beobachtungen vom Januar bis Juli. Von da an sind aber die Beobachtungen während der Nacht nur abwechselnd, eine Nacht um die andere, angestellt worden. Es sind in der letzten Jahreshälfte demnach für 90 Nächte die Zahlen von 11 bis 12 Uhr Nachts, bis Morgens 4 bis 5 Uhr nach Wahrscheinlichkeit interpolirt. Für diese Zeit gilt daher die obige Bemerkung, und muss das in Anspruch genommen werden, was Hallström ausspricht.

Ueber unsere Beobachtungen bemerken wir nun noch folgendes. Die einzelnen Stunden fangen die Reihe der täglichen Beobachtungen mit 1 Uhr Mitternacht an und endigen die tägliche Stundenreihe um 12 Uhr Mitternachts. Bei den Tafeln, welche die Barometerstände enthalten, haben wir zugleich die Hauptrichtung der Winde angegeben, welche an benannten Tagen herrschten. Bei den Tafeln, welche die stündlichen Beobachtungen über den Gang der Wärme angeben, haben wir zugleich die Verhältnisse der Feuchtigkeit der Luft bemerkt, aus bereits oben entwickelten Gründen.

Ehe wir unsere Tabellen folgen lassen, halten wir es für angemessen, über die örtliche Lage von Salzuflen, als den Platz unserer Observationen, Einiges voranzuschicken.

Digitized by Google

Salzuflen liegt an der nordwestlichen Gränze des Fürstenthums Lippe-Detmold gegen Preussen, und nimmt in dieser Richtung fast den tiefsten Punkt des Fürstenthums ein. Es vereinigen sich hier aus drei Richtungen kommende Flussgebiete, die Salze von N, die Bega von O, die Werra von SO kommend. Der Ort selbst wird von der Salze durchströmt und zieht sich an zwei niedrigen kleinen Hügeln hin; der Marktplatz bildet den tiefsten Punkt desselben, und ist kaum einige Fuss höher als der Spiegel der Salze. Nach O und SW öffnet sich eine weite fruchtbare Thalebene mit vorzüglichen Aeckern und Wiesen; es folgen dann nach N, NO und SW niedrige Hügel mit Letten, Thon und Sandbildungen, häufig mit nordischen Urgebirgsgeschieben erfüllt, so wie Mergelschiefer der Gryphitenformation. In Entfernung von 2 — 3 Stunden nach SW erhebt sich das Teutoburger Waldgebirge und bildet den Saum des Horizonts. Nach N und NO steigen in Entfernung von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde höhere Gebirgsmassen auf, die gleichsam den Abfall des Wesergebirges bilden, sich nach Vlotho und gegen die westphälische Pforte ziehen. Diese Gebirge bestehen in der Nähe von Salzuflen aus Keupermergeln und Keupersandstein. Einzelne Berge erreichen hier eine Höhe von 700 — 1000′ über der Meeresfläche; der Bohnstapel ist einer der höchsten Punkte dieser Reihe, und seine kegelförmige Kuppe steigt 1030′ über die Meersfläche empor. Die nächsten Berge um Salzuflen, der Vierenberg, Obernberg und Hollenhagen, messen nach unsern Beobachtungen 600 — 800 Fuss über der Meeresfläche. Nach unserm barometrischen Mittel von 1822 — 23 — 24 haben wir in Gesellschaft mit Herrn Cataster-Geometer Vorländer in Paderborn die Höhe von Salzuflen 245,4 Fuss gefunden. Hiermit stimmen auch die Beobachtungen von Hoffmann nahe überein, die 240 Fuss ergaben. Das Barometer hatte damals einen höhern

Digitized by Google

Aufhängepunkt wie jetzt, reduciren wir denselben auf die Sohle des Marktplatzes, so dürfte dessen Erhebung über die Meersfläche 225 Fuss im Durchschnitt betragen. Das Längenthal, in welchem Salzuflen liegt, endigt sich in NW bei Herford, wo die Meereshöhe auf der Brücke an der Chaussée 220 Fuss und der Spiegel der Werre 205 Fuss Meershöhe haben mag. Die Ebene von Salzuflen nach O und SO wird zwischen Lemgo und Detmold durch eine bedeutende Gebirgsmasse geschieden und steigt von Detmold seitlich nach S in einen schmalen Einschnitt des Teutoburger Waldes und mit dem Thale der Werra von Detmold, welches wir 442 Fuss über der Meersfläche fanden, östlich zu dem Hochtale von Meinberg, dessen Höhe wir 634 Fuss fanden, zu den Quellen der Werre. Das Längenthal der Bega zieht sich durch sandigem Boden nach Lemgo, dessen Höhe wir mit Vorländer aus correspondirenden Barometerbeobachtungen zu 341 Fuss berechneten, nämlich die Sohle des Strassenpflasters und die Hoffmann zu 355 Fuss angiebt, wahrscheinlich bei einem etwas höheren Beobachtungspunkte, zu der Hochgegend von Barntrup, die nach Hoffmann 529 Fuss über der Meeresfläche erhoben liegt.

Die Weser fliesst in N und NO, ohngefähr zwei Stunden von Uflen, bei Vlotho vorbei. Die oben genannten drei Flüsse, welche sich bei Salzuflen vereinigen, und von da an gemeinschaftlich den Namen Werre führen, fliessen in der Direction des Hauptthales nach Herford und wenden sich von da der Weser zu, die sie unterhalb Rehme erreichen. Das Thal von Uflen liegt auf jedem Fall höher als der Weserspiegel bei Vlotho. Nach Beobachtungen von Hoffmann und eigenen, die aber mehrmals einige Differenzen gegeben haben, dürfte im Mittel die Sohle des Marktplatzes zu Salzuflen 75 Fuss höher liegen, als die Weser an der Fähre bei Vlotho.

An der östlichen Gränze unsers Landes erhebt sich auf dem Gebirge das Kegelhaupt des gewaltigen Köterberges über 1500 Fuss Meereshöhe empor. Von ihm breitet sich der nordöstliche Gebirgszug unsers Landes an der Weser aus in einzelnen mehr oder weniger deutlich geschiedenen Höhenzügen, gebildet aus Keupermassen, aus welchen in mehreren Gegenden mehr oder weniger bedeutende Parthien von Muschelkalk, wie Inseln, hervordringen. Ein solches Verhältniss findet sich auch bei Salzuflen am Hollenhagen. In unserm Orte selbst stehen die Soolschächte im Gryphitenschiefer. Nicht weit davon schiesst der Keupermergel sehr steil ein.

Der Teutoburger Wald an der südwestlichen Gränze unsers Landes hinziehend, und dasselbe von der grossen Sandfläche der Senne abschneidend, besteht aus drei parallelen Ketten. Die unserm Lande zugewendete innere ist Muschelkalk, die mittlere Quadersandstein und die dritte Kreidenkalk.

Die Flussthäler der Werre und Bega schneiden innerhalb dieser beiden Gebirgszüge ein hohes Hügelland ab, welches in einer Linie von Lemgo über Heiden nach Detmold den Uferrand unserer Ebene bildet.

Durch die Arbeiten von Keferstein [33]), besonders aber durch die lehrreichen Forschungen von Hausmann [34]) und Hoffmann [35]), sind die geognostischen Verhältnisse

33) Dessen Schrift: Teutschland geogn. geolog. dargestellt, daselbst in mehren Bänden.

34) Uebersicht der jüngern Flötzgebilde im Flussgebiete der Weser. Götting. 1824.

35) Uebersicht der hydrograph. und geognost. Verhältnisse im nordwestlichen Deutschland. Leipzig 1830.

Digitized by Google

unserer Gegend sehr aufgehellt worden. Wir selbst haben uns seit mehren Jahren mit dem Studium derselben beschäftigt, und in einer andern Schrift diese Verhältnisse ausführlich dargestellt [36]).

Wir können sonach die Lage von Salzuflen kürzlich in Folgendem zusammenfassen. Dieser Ort liegt in einem breiten Längenthale, von NW nach O und SO sich ausbreitend, auf der nördlichen Seite von einer Bergparthie eingefasst, die kaum eine halbe Stunde von Salzuflen entfernt ist, und südlich von einer Gebirgsreihe begränzt, die 2 bis 3 Stunden seitlich sich fortzieht.

Nach diesen Vorausschickungen, die wir in Bezug auf die climatischen Verhältnisse unsers Beobachtungsortes und deren Einfluss auf die meteorologischen Instrumente nicht für unwesentlich gehalten haben, lassen wir die Tabellen folgen, welche unsere Beobachtungen enthalten.

---

36) Die Mineralquellen und Schwefelschlammbäder zu Meinberg, nebst Beiträgen zur Kenntniss der Vegetation und der climatischen nnd mineralogisch-geognostischen Beschaffenheit des Fürstenthums Lippe-Detmold. Lemgo 1832.

Digitized by Google

gen am Baro
ellt im Jahr

Januar.

Mittag.

12.	1.	2.	11.	12.	Windrichtung.
28.″ 0,‴54	28.″ 0,‴43	23.″ 0,‴2	28.″ 0,‴70	28.″ 0,‴68	SO.
28. 1,30	28. 1,15	28. 1,3	28. 0,88	28. 1,02	SO, W.
28. 2,86	28. 3,02	28. 3,1	28. 4,28	28. 4,26	SO, S.
28. 4,06	28. 3,53	28. 3,4	27.11,83	27.11,20	SO, W.
27.10,05	27.10,15	27. 9,8	27.10,27	27.10,39	SO.
27.10,34	27.10,21	27.10,4	28. 0,66	28. 0,83	SO, O, NO.
28. 3,43	28. 3,38	28. 3,5	28. 3,45	28. 3,21	NO.
28. 2,66	28. 2,08	28. 2,6	28. 1,42	28. 1,42	NO.
28. 0,67	28. 0,41	28. 0,1	28. 0,21	28. 0,17	NO, N.
27.11,16	27.11,17	27.11,0	27. 9,54	27. 9,27	O.
27. 8,42	27. 8,53	27. 8,3	27. 7,59	27. 7,81	SW, W, S.
27.10,51	27.10,79	27.10,1	27.10,26	27.10,01	SW, NO.
27. 7,41	27. 6,08	27. 6,8	27. 6,29	27. 6,19	SW.
27. 8,46	27. 8,19	27. 8,0	27. 7,71	27. 7,37	NO, SW.
27. 9,40	27. 9,96	27.10,9	28. 1,11	28. 1,05	NO.
28. 1,67	28. 1,71	28. 1,79	28. 3,99	28. 4,16	O, NO.
28. 6,07	28. 6,06	28. 6,58	28. 6,22	28. 6,16	O.
28. 6,04	28. 5,76	28. 5,0	28. 4,62	28. 4,64	O, SO.
28. 4,16	28. 4,15	28. 4,19	28. 3,99	28. 3,89	S.
28. 3,49	28. 3,60	28. 3,29	28. 3,69	28. 3,68	SW, W, S.
28. 3,97	28. 3,77	28. 3,7	28. 3,47	28. 3,47	W, S.
28. 1,84	28. 0,41	28. 0,10	28. 2,10	28. 2,00	W, S.
28. 1,29	28. 1,07	28. 0,34	28. 2,63	28. 2,70	W.
28. 4,59	28. 4,58	28. 4,56	28. 4,51	28. 2,24	W.
28. 3,47	28. 3,27	28. 3,99	28. 1,99	28. 1,73	W.
28. 1,75	28. 1,75	28. 1,85	28. 2,69	28. 2,65	W.
28. 1,89	28. 2,06	28. 2,19	28. 3,32	28. 3,39	W.
28. 4,29	28. 3,80	28. 3,53	28. 4,50	28. 4,52	W.
28. 3,92	28. 3,92	28. 2,93	28. 2,63	28. 2,68	W, N.
28. 2,35	28. 2,15	28. 2,40	28. 2,41	28. 2,40	NW, W, NO.
28. 2,28	28. 2,20	28. 1,11	28. 2,09	28. 2,06	SO, S.
28. 1,56	28. 1,40	28. 1,58	28. 1,52	28. 1,40	

t

.	10.	11.	12.	Windrichtung
81,13	28.'' 1,02'''	28.'' 1,03'''	28.'' 1,35'''	SO, SW, S.
80,63	28. 0,68	28. 0,35	28. 0,50	NW, W.
84,60	28. 4,78	28. 5,00	28. 5,09	W, NW.
32,39	28. 2,49	28. 2,39	28. 2,46	SW, W.
31,16	28. 1,14	28. 1,08	28. 0,98	SW.
0,43	28. 0,43	28. 0,42	28. 0,41	SW, W.
0,41	28. 0,52	28. 0,45	28. 0,43	NO, O, W.
0,40	27.10,29	27.10,10	27.10,19	O.
0,56	27.10,62	27.10,51	27.10,57	O.
1,52	27.11,64	27.11,73	27.11,66	O.
9,41	27. 9,80	27. 9,85	27. 9,93	O.
0,30	28. 0,45	28. 0,53	28. 0,81	O.
2,25	28. 2,23	28. 2,19	28. 1,96	O.
0,06	27.10,05	27. 9,81	27. 9,61	O, SO.
8,41	27. 8,34	27. 8,52	27. 8,60	S, SO.
0,24	27.10,42	27.10,40	27.10,49	NO, SO.
9,48	27. 9,28	27. 8,96	27. 8,86	N, NO.
6,65	27. 6,63	27. 6,64	27. 6,39	SO, NW.
5,98	27. 6,20	27. 6,28	27. 6,47	SO, SW.
6,27	27. 6,07	27. 5,94	27. 5,73	SO, S.
1,26	27. 3,96	27. 3,67	27. 3,63	SO, NO.
3,77	27. 3,80	27. 3,74	27. 3,63	SO, NO.
5,10	27. 6,40	27. 6,39	27. 6,58	SO, SW, NO.
1,44	27.11,54	27.11,82	28. 0,10	SW.
1,50	28. 1,50	28. 1,20	28. 1,26	S, SW.
1,84	28. 1,84	28. 1,93	28. 1,92	SO, S.
2,83	28. 2,76	28. 2,73	28. 2,82	SO, NO.
2,04	28. 1,95	28. 1,83	28. 1,73	NO, NW.
1,83	28. 1,86	28. 1,99	28. 2,15	W, N.
,89	27.10,92	27.10,88	27.10,91	

Digitized by Google

…n am Bar…
…t im Jahr

März.

Mittag.

12.	1.	…	11.	12.	Windrichtung.
8." 2,35	28." 2,15	28	27."10,89	27."10,77	N, W.
7. 8,63	27. 7,80	27	27. 9,95	27.10,10	W, NW.
7. 9,87	27. 9,45	27	27. 8,05	27. 8,04	W.
7. 9,05	27. 9,12	27	27. 6,47	27. 5,96	NW.
7. 2,69	27. 2,66	27	27. 2,63	27. 3,23	W.
7. 7,25	27. 7,75	27	27.11,69	27.11,83	N.
8. 2,77	28. 2,86	28	28. 3,33	28. 3,21	N, W, SW.
8. 1,59	28. 1,65	28	28. 2,37	28. 2,47	SW.
8. 2,80	28. 2,77	28	28. 2,28	28. 2,23	SW.
8. 1,84	28. 1,89	28	28. 2,15	28. 1,95	W.
8. 2,44	28. 2,47	28	28. 2,94	28. 2,96	NW, NO.
8. 2,12	28. 1,90	28	28. 0,59	28. 0,54	SO.
8. 1,77	28. 1,76	28	28. 2,43	28. 2,33	W.
8. 2,78	28. 2,76	28	28. 2,94	28. 2,94	W, S.
8. 3,01	28. 3,01	28	28. 4,09	28. 4,20	W, N.
8. 4,13	28. 3,83	28	28. 1,30	28. 1,20	N, S.
8. 0,99	28. 0,99	28	28. 1,10	28. 1,07	S, W.
7.11,94	27.11,96	27	27.10,70	27.10,42	W.
7. 4,56	27. 4,57	27	27. 5,11	27. 5,11	SW, W.
7. 5,66	27. 5,44	27	27. 4,13	27. 3,74	SW, W.
7. 2,88	27. 2,28	27	27. 2,07	27. 2,31	S, SW, O.
7. 4,54	27. 4,74	27	27. 5,30	27. 5,60	W, SW.
7. 5,54	27. 5,63	27	27. 7,10	27. 7,28	SW, S.
7. 8,19	27. 8,18	27	27. 8,70	27. 8,70	S, W, SO.
7. 9,16	27. 9,28	27	27. 9,42	27. 9,40	NO, N.
7. 9,92	27.10,00	27	27.10,24	27.10,22	N.
7. 9,31	27. 8,94	27	27. 7,49	27. 7,39	W, NW, O.
7. 6,94	27. 6,88	27	27. 7,02	27. 6,99	N, W, NW.
7. 8,43	27. 8,61	27	27.10,18	27.10,16	W, SW.
8. 0,01	28. 0,22	28	28. 1,47	28. 1,46	W, N.
8. 2,64	28. 2,53	28	28. 2,97	28. 3,05	W, N.
7.10,45	27.10,39	27	27.10,42	27.10,41	

Digitized by Google

	9.	10.	11.	12.	Windrichtung.
	'' '''	'' '''	'' '''	'' '''	
	28. 1,78	28. 1,82	28. 1,47	28. 1,37	W, N.
	27.10,74	27.10,79	27.10,64	27.10,64	W, NW, N.
	27. 9,26	27. 9,34	27. 9,37	27. 9,35	NW, N.
	27.10,16	27.10,29	27.10,26	27.10,27	W, NW.
	27. 6,13	27. 6,18	27. 6,16	27. 6,15	SW.
	27. 7,48	27. 7,59	27. 7,73	27. 7,74	W, N.
	27. 6,20	27. 6,30	27. 6,43	27. 6,56	SW, SO, S.
	27. 5,22	27. 5,34	27. 5,20	27. 5,10	SW, SO, O.
	27. 7,46	27. 7,55	27. 7,50	27. 7,44	O.
	27. 6,29	27. 6,29	27. 6,15	27. 6,10	SW.
	27.10,53	27.10,65	27.10,63	27.10,51	W.
	27. 9,88	27. 9,86	27. 9,81	27. 9,76	SO, SW, S.
	27. 9,79	27. 9,90	27.10,09	27.10,09	SO, W, S.
	27.10,97	27.10,94	27.10,90	27. 9,98	SW, NO.
	27.10,53	27.10,44	27.10,34	27.10,14	SW, W.
	27. 6,93	27. 6,68	27. 6,49	27. 6,40	SW, S, W.
	27. 8,18	27. 8,18	27. 8,18	27. 8,17	SW, S.
	27. 8,14	27. 8,25	27. 8,25	27. 8,20	SW.
	27. 8,65	27. 8,55	27. 8,69	27. 8,67	NO.
	27. 8,79	27. 8,47	27. 8,40	27. 7,97	NO.
	27. 8,56	27. 8,97	27. 9,18	27. 9,26	SO, S.
	27.10,54	27.10,52	27.10,30	27.10,10	S, W.
	27.11,32	27.11,32	27.11,45	27.11,50	S.
	27.10,74	27.10,95	27.10,95	27. 9,96	SW.
	27.11,66	27.11,46	27.11,38	27.11,38	SW.
	28. 1,78	28. 2,03	28. 2,03	28. 1,98	SW, W.
	28. 4,58	28. 4,58	28. 4,52	28. 4,51	SW, NO.
	28. 4,23	28. 4,28	28. 4,21	28. 4,18	SO, O.
	28. 2,87	28. 3,00	28. 2,89	28. 2,79	S, SO, NO.
	28. 3,53	28. 3,55	28. 3,32	28. 3,10	S, W, N.
1	27.10,16	27.10,20	27.10,16	27.10,04	

Digitized by Google

ngen am B
tellt im Ja

May.

Mittag.

	12.	1.
50	28." 3,"44	28. 3,4
33	28. 1,84	28. 1,8
71	28. 0,47	28. 0,2
59	27.10,69	27.10,2
23	27. 8,13	27. 8,0
74	27. 8,74	27. 8,5
50	27. 7,70	27. 7,9
75	27. 9,74	27. 9,7
40	27.11,44	27.11,8
56	28. 2,53	28. 2,5
92	28. 0,69	28. 0,4
32	27.11,93	28. 0,1
33	28. 3,81	28. 3,7
51	28. 2,48	28. 2,3
85	28. 1,85	28. 1,5
70	27.11,64	27.11,7
22	28. 0,22	28. 0,1
98	27.10,82	27.10,7
92	27. 9,88	27. 9,7
03	27. 9,99	27. 9,8
58	27. 7,35	27. 7,1
70	27. 6,57	27. 6,
52	27. 7,51	27. 7,
91	27. 8,88	27. 8,
68	27.10,66	27.10,
09	27.11,09	27.11,
16	27. 8,06	27. 7,
58	27. 9,70	27. 9,
39	27.10,43	27.10,
59	27.10,77	27.11,
52	27.11,51	27.11,
,96	27.10,92	27.10,

10.	11.	12.	Windrichtung.
2,"41	28. 2,"41	28. 2,"31	SW, NW, N.
1,69	28. 1,67	28. 1,65	NW, N.
11,78	27.11,62	27.11,61	N.
9,09	27. 9,06	27. 8,77	SW, S, O.
7,98	27. 8,08	27. 8,08	SO, N.
7,75	27. 7,74	27. 7,73	NW, W.
8,79	27. 8,97	27. 9,07	W.
9,89	27. 9,88	27. 9,86	SW, N.
1,11	28. 1,18	28. 1,47	NW, W.
1,87	28. 1,77	28. 1,77	SW, W, S.
0,03	27.11,89	27.11,81	S, W.
2,32	28. 2,31	28. 2,30	NW, W.
3,04	28. 2,81	28. 2,91	N, NO, W.
1,68	28. 1,66	28. 1,64	N.
0,89	28. 0,79	28. 0,72	O, NO, N.
11,63	27.11,61	27.11,60	NO, O.
11,91	27.11,91	27.11,90	O.
10,10	27.10,08	27.10,06	O, NO.
10,02	27. 9,97	27.10,07	NO.
9,11	27. 9,11	27. 9,08	SO, O.
6,69	27. 6,66	27. 6,66	SO.
7,05	27. 7,03	27. 7,01	SW, W.
8,65	27. 8,65	27. 8,75	SW, S, SO.
8,90	27. 8,90	27. 8,87	SO, S.
11,81	27.11,79	27.11,78	SW, W.
9,76	27. 9,74	27. 9,72	O.
8,16	27. 8,37	27. 8,40	SO.
10,57	27.10,59	27.10,56	SW, SO.
9,80	27. 9,84	27. 9,84	SO, S, NW.
11,11	27.11,03	27.11,01	SW, W.
11,10	27.11,10	27.11,10	W.
10,80	27.10,78	27.10,78	

Digitized by Google

	10.	11.	12.	Windrichtung.
23	28." 1,'''33	28." 1,'''32	28." 1,'''30	N.
28	28. 0,22	28. 0,18	28. 0,10	NO.
31	27.11,73	27.11,72	27.11,70	NO, O.
74	27. 7,68	27. 7,28	27. 6,98	N.
37	27. 7,92	27. 7,96	27. 7,90	NO, N.
08	27. 9,12	27. 9,34	27. 9,36	NW.
73	28. 0,11	28. 0,19	28. 0,08	NW, N.
42	28. 1,53	28. 1,60	28. 1,59	SO, S, NW.
08	28. 2,21	28. 2,28	28. 2,24	SW, W.
47	28. 1,45	28. 1,44	28. 1,42	NO, SO, W.
09	28. 1,18	28. 1,28	28. 1,17	SO, O.
06	28. 1,87	28. 1,82	28. 1,60	SW, S.
37	28. 2,43	28. 2,46	28. 2,39	SW, O.
53	28. 2,62	28. 2,49	28. 2,49	O.
24	28. 1,85	28. 1,35	28. 1,32	NO, O.
44	27.11,49	27.11,50	27.11,21	NO.
45	27. 8,57	27. 8,66	27. 8,60	NW.
31	27.10,12	27.10,34	27.10,30	NW, W.
25	28. 1,40	28. 1,50	28. 0,56	W.
28	28. 0,34	28. 0,24	28. 0,20	NW, W, SW.
51	27.11,64	27.11,68	27.11,66	SW, W, N.
30	27.11,83	28. 0,01	28. 0,01	W, N.
10	28. 0,49	28. 0,59	28. 0,36	W.
26	28. 2,31	28. 2,23	28. 2,22	SW, W.
19	28. 3,26	28. 3,34	28. 3,23	SW, W.
36	28. 3,43	28. 3,44	28. 3,47	SW.
54	28. 1,60	28. 1,69	28. 1,58	SW, S.
50	27.11,78	27.11,70	27.11,61	SW.
42	27.10,50	27.10,56	27.10,45	SW, W.
50	27.10,69	27.10,60	27.10,50	SW, W.
8	28. 0,27	28. 0,29	28. 0,19	

Digitized by Google

tungen a
ellt im

J u l i

Mittag.

	12.	1	10.	11.	12.	Windrichtung.
0	27.10,29	27.1	27.10,42	27.10,41	27.10,41	SW, W, NW.
5	27.10,93	27.1	27.11,35	27.11,35	27.11,36	W.
8	27.11,93	27.1	27.11,82	27.11,80	27.11,80	W, O.
9	27.11,62	27.1	27.10,88	27.10,75	27.10,90	SO, O.
6	27.11,13	27.1	27.10,44	27.10,43	27.10,41	S, W, NO.
3	27.10,66	27.1	27.10,99	27.10,99	27.11,35	W.
6	27.11,65	27.1	27.11,26	27.11,24	27.11,23	SW, W, N.
3	27. 9,51	27.	27. 6,82	27. 8,88	27. 7,90	O, SO.
5	27. 8,33	27.	27. 8,91	27. 8,85	27. 8,83	SW, S.
1	27. 9,40	27.	27. 9,44	27. 9,52	27. 9,59	SW, S.
1	27.11,57	27.	27.11,23	72.11,23	27.11,20	W.
2	27. 7,51	27.	27. 7,12	27. 7,14	27. 7,13	SO, S.
6	27. 7,36	27.	27. 8,95	27. 8,93	27. 8,86	SW.
9	27. 8,56	27.	27. 8,12	27. 8,10	27. 8,10	SW, SO.
9	27. 7,47	27.	27. 8,47	27. 8,49	27. 8,51	NW, W, O.
1	27. 9,01	27.	27. 9,52	27. 9,51	27. 9,51	NW, W.
5	27.10,03	27.	27. 9,93	27. 9,94	27. 9,95	W.
9	27. 9,63	27.	27. 8,64	27. 8,63	27. 8,63	SO, S.
5	27. 7,50	27.	27. 8,61	27. 8,76	27. 8,76	W, S.
8	27. 7,17	27	27. 6,29	27. 6,26	27. 6,20	SO, O, SW.
8	27. 7,36	27	27. 7,90	27. 7,89	27. 7,79	SO, SW.
5	27. 7,13	27	27. 8,04	27. 8,01	27. 7,93	SW.
1	27. 8,71	27	27. 9,05	27. 9,04	27. 9,01	SW, W, S.
9	27. 8,36	27	27. 8,68	27. 8,67	27. 8,60	W, S.
9	27. 7,36	27	27. 8,26	27. 8,36	27. 8,37	SW, W.
2	27. 9,29	27	27. 9,85	27. 9,80	27. 9,80	W.
4	27. 9,53	27	27. 9,49	27. 9,47	27. 9,44	SW, W, S.
7	27. 9,47	27	27.10,25	27.10,20	27.10,18	W, NW.
7	27. 9,79	27	27. 9,72	27. 9,67	27. 9,66	W, S.
2	27. 9,66	27	27. 9,19	27. 9,16	27. 9,12	SO, S.
6	27.10,23	27	27.11,60	27·11,62	27.11,80	W, N.
3	27. 9,30	27	27. 9,39	27. 9,45	27. 9,43	

9.	10.	11.	12.	Windrichtung.
." 0,'''20	28." 0,'''25	28." 0,'''24	28." 0,'''21	SO, W.
. 8,42	27. 8,39	27. 8,20	27. 8,18	S, SO.
. 8,50	27. 8,60	27. 8,53	27. 8,46	W, S.
. 7,88	27. 7,93	27. 7,86	27. 7,82	SW, W, S.
. 8,54	27. 8,55	27. 8,50	27. 8,43	SW.
. 6,00	27. 5,85	27. 5,62	27. 5,57	SW, S.
. 6,70	27. 6,85	27. 6,70	27. 6,68	SW, W.
. 9,30	27. 9,46	27. 9,44	27. 9,40	SW, W, S.
. 8,57	27. 8,79	27. 8,84	27. 9,95	S.
.10,40	27.10,46	27.10,31	27.10,22	SW.
.10,47	27.10,70	27.10,56	27.10,58	SW, S.
.11,01	27.11,07	27.11,06	27.11,04	SW.
.10,02	27.10,04	27. 9,74	27. 9,64	W, SO.
. 6,60	27. 6,82	27. 6,80	27. 6,81	SO, O.
. 8,04	27. 8,30	27. 8,34	27. 8,52	SW, W.
. 0,09	28. 0,22	28. 0,20	28. 0,14	W.
. 0,15	28. 0,12	27.11,91	27.11,65	O, SW.
.11,55	27.11,57	27.11,56	27.11,54	SW.
. 1,53	28. 1,55	28. 1,78	28. 1,76	W.
. 1,60	28. 0,93	28. 0,82	28. 0,80	SW, W, O.
7. 9,45	27. 9,18	27. 9,09	27. 8,80	SO, S, NW.
7. 8,73	27. 8,73	27. 8,71	27. 8,70	W, SO.
7.11,19	27.11,29	27.11,27	27.11,29	W.
3. 1,51	28. 1,43	28. 1,36	28. 1,31	W.
3. 2,44	28. 2,63	28. 2,60	28. 2,58	NW.
8. 3,49	28. 3,54	28. 3,51	28. 3,50	N, W.
8. 2,85	28. 2,79	28. 2,67	28. 2,57	NW, N.
8. 1,63	28. 1,57	28. 1,43	28. 1,41	NW, N.
8. 0,58	28. 0,61	28. 0,59	28. 0,58	N.
8. 0,12	28. 0,13	28. 0,12	28. 0,00	N.
7.11,38	27.11,41	27.11,40	27.11,39	N.
27.10,74	27.10,77	27.10,70	27.10,70	

am Barometc

n Jahr 1828.

m b e r.

tag.

1.	2.	3.	11.	12.	Windrichtung
27.11,55	27.11,55	27.11,4	27.11,29	27.11,29	N, NO.
27.11,32	27.11,25	27.11,2	27.11,60	27.11,76	NO, NW.
28. 0,41	28. 0,40	28. 0,3	28. 0,71	28. 0,71	NW.
28. 0,60	28. 0,43	28. 0,2	28. 0,04	28. 0,01	O, NO.
28. 0,01	28. 0,01	28. 0,0	28. 0,65	28. 0,50	NO, W, N.
28. 1,21	28. 1,15	28. 1,0	28. 1,49	28. 1,49	W, O.
28. 2,18	28. 2,16	28. 2,1	28. 2,36	28. 2,34	O, SO.
28. 2,00	28. 1,59	28. 1,5	28. 0,81	28. 0,49	O.
27.11,40	27.11,38	27.11,4	27.11,87	27.11,87	S, SO, SW.
27.11,32	27.10,70	27.10,4	27. 9,46	27. 9,45	O, SO.
27. 9,55	27. 9,18	27. 9,1	27. 9,02	27. 8,94	S, SW.
27. 7,64	27. 7,33	27. 7,0	27. 6,74	27. 6,73	SW.
27. 8,13	27. 8,23	27. 8,2	27. 9,33	27. 9,33	SW, SO.
27.11,86	27.11,96	27.11,9	28. 1,41	28. 1,49	W, N.
28. 2,66	28. 2,75	28. 2,9	28. 3,98	28. 3,97	NO.
28. 5,67	28. 5,70	28. 5,7	28. 5,67	28. 5,65	NO, NW.
28. 4,82	28. 4,63	28. 4,4	28. 3,85	28. 3,63	SW, W, NO.
28. 2,10	28. 1,92	28. 1,8	28. 1,82	28. 1,80	O, SO.
28. 2,32	28. 2,31	28. 2,3	28. 3,14	28. 3,13	SO, O, NO.
28. 3,79	28. 3,74	28. 3,6	28. 3,38	28. 3,35	SO, O, NO.
28. 2,29	28. 2,19	28. 1,9	28. 1,42	28. 1,40	SO, SW, NO.
27.11,95	27.11,79	27.11,6	27.11,61	27.11,60	SW, NW.
28. 1,16	28. 1,21	28. 1,[illegible]	28. 1,70	28. 1,62	S, W, N.
28. 1,97	28. 1,97	28. 1,9	28. 2,23	28. 2,20	SO.
28. 1,14	28. 1,07	28. 0,9	28. 0,58	28. 0,57	SW, W, O.
27.11,83	27.11,78	27.11,7	27.11,96	27.11,76	SO, S.
27.10,65	27.10,52	27.10,4	27. 9,90	27. 9,90	S, SW, SO.
27.10,81	27.10,63	27.10,	27.10,31	27.10,30	SW, S.
27. 7,33	27. 7,23	27. 7,	27. 7,33	27. 7,31	SW.
27. 8,86	27. 8,84	27. 8,8	27. 9,30	27. 8,94	W, SW.
28. 0,35	28. 0,25	28. 0,	28. 0,30	28. 0,25	

Digitized by Google

8.	9.	10.	11.	12.	Windrichtung.
″. 8,63	27.″ 8,74	27.′ 8,82	27.′ 8,81	27.′ 8,81	SW.
.11,77	27.11,85	28. 0,18	28. 0,14	28. 0,14	SW, W, NO.
. 0,33	28. 0,44	28. 0,56	28. 0,45	28. 0,34	SO.
.10,83	27.10,85	27.10,97	27.10,86	27.10,84	SO.
. 8,93	27. 8,91	27. 8,93	27. 8,83	27. 8,63	SO.
. 7,87	27. 8,09	27. 8,23	27. 8,22	27. 8,20	S, SO.
. 8,92	27. 8,85	27. 8,69	27. 8,50	27. 8,44	SW.
. 6,96	27. 6,96	27. 6,96	27. 7,04	27. 7,04	SW.
.11,16	27.11,20	27.11,44	27.11,46	27.11,46	W, SW.
. 2,06	28. 1,85	28. 1,75	28. 1,60	28. 1,54	N, SW.
. 3,86	28. 4,07	28. 4,28	28. 4,46	28. 4,66	W.
. 5,56	28. 5,37	28. 5,27	28. 5,20	28. 5,18	W, SW.
. 1,61	28. 1,50	28. 0,53	28. 0,52	28. 0,50	W.
. 0,58	28. 0,65	28. 0,72	28. 0,61	28. 0,49	W, NW.
. 1,66	28. 1,65	28. 1,55	28. 1,53	28. 1,52	W, NW.
. 2,00	28. 2,29	28. 2,08	28. 1,97	28. 1,86	W.
.10,94	27.11,17	27.11,68	27.11,97	27. 0,11	W, N.
. 3,10	28. 3,24	28. 3,34	28. 3,21	28. 3,19	W, NW.
. 3,23	28. 3,21	28. 3,31	28. 3,30	28. 3,29	W, NO.
. 3,13	28. 3,19	28. 3,20	28. 3,28	28. 3,19	SO, NO.
. 2,74	28. 2,75	28. 2,78	28. 2,76	28. 2,65	SO.
. 0,97	28. 0,87	28. 0,88	28. 0,76	28. 0,64	S, SO.
.10,64	27.10,64	27.10,54	27.10,63	27.10,62	S, SO.
. 3,00	28. 3,30	28. 3,38	28. 3,34	28. 3,41	W, NO.
. 4,17	28. 4,38	28. 4,39	28. 4,38	28. 4,37	W, O.
. 3,96	28. 3,98	28. 3,98	28. 3,97	28. 3,96	O.
. 5,11	28. 5,29	28. 5,39	28. 5,45	28. 5,58	O.
. 7,29	28. 7,32	28. 7,39	28. 7,26	28. 7,20	O, NO.
. 5,62	28. 5,55	28. 5,42	28. 5,31	28. 5,30	O, NO.
. 2,83	28. 2,79	28. 2,83	28. 2,81	28. 2,80	NO.
. 0,81	28. 0,66	28. 0,92	28. 0,88	28. 1,21	W, SO.
. 1,30	28. 1,34	28. 1,37	28. 1,34	28. 1,33	

Digitized by Google

ungen am

ellt im Ja

Novembe

Mittag.

12.	1.	.	11.	12.	Windrichtung.
28." 2,82	28." 2,73	28	28." 2,28	28." 2,27	NW, SW.
28. 1,96	28. 1,94	10	28. 3,08	28. 3,06	W.
28. 4,65	28. 4,65	18	28. 5,11	28. 5,10	SW, N, NO.
28. 5,15	28. 5,00	08	28. 5,08	28. 5,07	O.
28. 5,73	28. 5,68	51	28. 5,50	28. 5,49	O.
28. 5,88	28. 5,33	66	28. 4,53	28. 4,51	O, SO, NO.
28. 3,52	28. 3,32	30	28. 2,28	28. 2,24	O, NO.
28. 0,54	28. 0,20	66	27.10,65	27.10,64	NO.
27. 9,65	27. 9,52	72	27. 8,72	27. 8,75	SO.
27. 8,41	27. 8,34	68	27. 8,67	27. 8,62	SO.
27. 8,43	27. 8,40	07	27. 8,06	27. 8,03	SO.
27. 7,74	27. 7,72	74	27. 8,72	27. 8,82	W, S, SO.
27. 9,99	27.10,04	74	27.10,71	27.10,69	W, NO.
27.10,71	27.10,47	85	27. 9,85	27. 9,83	SO.
27. 8,15	27. 7,83	17	27. 8,03	27. 8,20	S, SO.
27. 8,68	27. 8,67	54	27. 8,54	27. 8,53	S, SW.
27. 8,82	27. 8,80	56	27. 9,43	27. 9,41	S, SW.
27.10,62	27.10,66	84	27.11,84	28. 0,25	W, SW.
28. 0,73	28. 0,43	10	28. 0,06	28. 0,05	S, SO.
28. 1,37	28. 1,20	36	28. 0,35	28. 0,34	W, SW.
28. 0,05	28. 0,15	,82	28. 0,77	28. 0,77	W.
28. 0,45	28. 0,23	,42	27.11,41	27.11,40	S, SO.
28. 1,03	28. 1,32	,33	28. 1,32	28. 1,30	SO, SW.
28. 0,25	28. 0,25	,29	28. 0,27	27. 8,46	SO.
28. 1,48	28. 1,48	,96	28. 1,21	28. 0,49	SO.
28. 1,80	28. 1,56	,98	28. 0,79	28. 0,43	SO.
27.11,10	27.11,08	,40	28. 1,65	28. 1,72	SO, SW.
28. 0,92	28. 0,86	,38	28. 0,38	27.11,95	SW.
27.11,89	27.11,72	,51	27.11,50	27.11,50	W, SW.
28. 2,78	28. 2,85	,77	27.11,87	27.11,56	NO.
28. 0,38	28. 0,28	,23	28. 0,16	27.11,98	

Digitized by Google

9.	10.	11.	12.	Windrichtung.
1,95	28. 2,32	28. 2,87	28. 3,37	W, NO.
6,81	28. 6,81	28. 6,80	28. 6,73	NO, SO.
2,44	28. 2,34	28. 2,18	28. 2,03	SO, S.
2,32	28. 2,50	28. 2,44	28. 2,40	W.
2,96	28. 2,85	28. 2,84	28. 2,80	W, S.
0,99	28. 0,79	28. 0,56	28. 0,24	S, SO.
10,88	27.11,01	27.10,91	27.10,84	SO, SW.
5,99	27. 5,56	27. 5,42	27. 5,41	SW.
11,03	27.11,14	27.11,42	27.11,80	SW.
2,87	28. 2,86	28. 2,84	28. 2,73	SW.
1,43	28. 1,63	28. 1,89	28. 3,42	SW, W.
5,71	28. 5,74	28. 5,70	28. 5,64	W, SW.
5,65	28. 5,75	28. 5,91	28. 5,80	W, SW.
6,18	28. 6,18	28. 6,17	28. 6,15	W, NO, N.
5,07	28. 4,87	28. 4,75	28. 4,53	SO.
2,57	28. 2,57	28. 2,31	28. 2,11	SO.
11,69	27.11,54	27.11,52	27.11,21	W, S, SO.
7,43	27. 7,37	27. 7,35	27. 7,16	SW.
8,43	27. 8,48	27. 8,32	27. 8,31	W.
10,14	27.10,12	27.10,10	27.10,00	W.
11,55	27.11,54	27.11,59	27.11,63	W.
11,68	27.11,68	27.11,67	27.11,66	W.
10,74	27.10,76	27.10,66	27.10,51	S, N, W.
8,88	27. 8,87	27. 8,86	27. 8,65	SW, SO.
7,80	27. 7,81	27. 7,79	27. 7,76	S, SO.
9,48	27. 9,48	27. 9,43	27. 9,42	W, NO.
11,22	27.11,22	27.11,33	27.11,30	NO, SO.
1,65	28. 1,79	28. 1,94	28. 2,23	SO.
6,52	28. 5,54	28. 6,52	28. 6,52	SO, NO.
6,51	28. 6,50	28. 5,98	28. 5,58	SO.
0,82	28. 0,77	28. 0,77	28. 0,75	SO.
1,01	28. 1,01	28. 0,99	28. 0,99	

aus den
uflen im]

1.	12.	1.	10.	11.	12.	Mittel des Monats
,58	28. 1,56	28. 1,	28. 1,58	28. 1,52	28. 1,40	28.'' 1,'''43
,00	27.10,93	27.10,	27.10,92	27.10,88	27.10,91	27.10,85
,50	27.10,45	27.10,	27.10,44	27.10,42	27.10,41	27.10,35
,26	27.10,20	27.10,	27.10,20	27.10,16	27.10,04	27.10,10
,96	27.10,92	27.10,	27.10,80	27.10,78	27.10,78	27.10,85
,36	28. 0,30	28. 0,	28. 0,27	28. 0,29	28. 0,19	28. 0,21
,33	27. 9,30	27. 9,	27. 9,39	27. 9,45	27. 9,43	27. 9,28
,71	27.10,68	27.10,	27.10,77	27.10,70	27.10,70	27.10,63
,52	28. 0,46	28. 0,	28. 0,31	28. 0,30	28. 0,25	28. 0,30
,46	28. 1,42	28. 1,	28. 1,37	28. 1,34	28. 1,33	28. 1,27
,45	28. 0,38	28. 0,	28. 0,23	28. 0,16	27.11,98	28. 0,21
,12	28. 0,99	28. 0,	28. 1,01	28. 0,99	28. 0,99	28. 0,95
,69	27.11,63	27.11,	27.11,61	27.11,58	27.11,53	27.11,536

Digitized by Google

Digitized by Google

Die vorstehenden Beobachtungen über den Gang des Barometers lassen folgende Schlüsse und Betrachtungen zu:

1) Sie bestätigen die aus anderweitigen Beobachtungen bereits abgeleitete Thatsache des regelmässigen Steigens und Fallens des Barometers, welches innerhalb vier und zwanzig Stunden in 2 *Maximis* und 2 *Minimis* sich ankündigt.

2) Die Mittel aus den stündlichen Beobachtungen von einem Monate reichen völlig hin, um über das Vorhandenseyn dieser täglichen Perioden in unsern Breitengraden sich zu überzeugen.

3) Aus den Resultaten der Beobachtungen eines Monats kann man in unsern Breitengraden nicht auf die Zeit der Perioden des Steigens und Fallens des Barometers für das ganze Jahr schliessen, weil, wie unsere Beobachtungen, in Uebereinstimmung mit denen von Chiminello und Ramond zeigen, die Wendestunden in den verschiedenen Monaten des Jahrs nicht auf dieselbe Zeit fallen, sondern hierin bedeutende Unterschiede Statt finden nach den verschiedenen Jahreszeiten.

Stellen wir die einzelnen Monate zusammen mit den Zeiten, in welchen die Wendestunden fallen, so erhalten wir dadurch folgende Tabelle, welche diese Verhältnisse des verschiedenen Eintritts der Wendestunden deutlich darlegt.

Digitized by Google

Monate	Eintritt des			
	1 Minim.	1 Maxim.	2 Minim.	2 Maxim.
Januar	6 Uhr	11 Uhr	2 Uhr	10 Uhr
Februar	6 —	11 —	3 —	10 —
März	5 —	11 —	5 —	10 —
April	4 —	11 —	5 —	10 —
May	4 —	9-10 —	6 —	10 —
Juni	4 —	9 —	5 —	11 —
Juli	4 —	10 —	6 —	11 —
August	4 —	9-10 —	5 —	10 —
September	4 —	10 —	6 —	10 —
October	4 —	9-10 —	4 —	10 —
November	5 —	10 —	4 —	9-10 —
December	6 —	10 —	2 —	9-10 —

4) Legen wir zur Bestimmung der Wendestunden das Mittel aus den stündlichen Beobachtungen des ganzen Jahres zu Grunde, so fallen diese in Salzuflen auf folgende Zeiten:

Morgens.		Nachmittags.	
1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
4,6 Uhr.	10,0 Uhr.	4,42 Uhr.	10,0 Uhr.

Nach den Jahreszeiten ändern sich die Eintritte der Wendestunden folgendermassen ab:

1) Winter. December, Januar, Februar.

1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
6,0 Uhr.	10,66 Uhr.	2,33 Uhr.	9,75 Uhr.

2) Frühling. März, April, May.

1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
4,33 Uhr.	10,25 Uhr.	5,33 Uhr.	10 Uhr.

3) Sommer. Juni, Juli, August.

1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
4 Uhr.	9,5 Uhr.	5,33 Uhr.	10,66 Uhr.

Digitized by Google

4) **Herbst.** **September, October, November.**

1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
4,33 Uhr.	9,75 Uhr.	4,66 Uhr.	10,33 Uhr.

5) Von den Orten, mit welchen wir die Beobachtungen zu Salzuflen, rücksichtlich der Perioden nach dem ganzen Jahresmittel vergleichen können, wählen wir nach Hallström's Berechnungen [37]) folgende aus, die mit unserm Beobachtungsorte von denen Orten, wo man analoge Beobachtungen angestellt hat, in Bezug auf ihre Lage unter den Breitengraden am nächsten übereinkommen. Hiernach finden sich für:

München unter 48° 8′ N. Br.

1 *Min.* um 4,805 Uhr.
1 *Max.* — 10,459 —
2 *Min.* — 4,043 —
2 *Max.* — 10,400 —

Paris unter 48° 50′ N. Br.

1 *Min.* um 3,649 Uhr.
1 *Max.* — 9,753 —
2 *Min.* — 4,380 —
2 *Max.* — 10,468 —

Halle unter 51° 72′ N. Br.

1 *Min.* um 4,724 Uhr.
1 *Max.* — 10,267 —
2 *Min.* — 4,179 —
2 *Max.* — 10,633 —

Diese Beobachtungen sind nach Winkler. Kämtz berechnet für Halle [38]):

1 *Min.* um 3 h. 51′
1 *Max.* — 9 — 79
2 *Min.* — 4 — 37
2 *Max.* — 10 — 32

37) Poggendorff's Annalen XI. 268.
38) Schweigg. Seidels Journ. LIX. 158.

Digitized by Google

Åbo unter 60° 27′ N. Br.

1 *Min.*	um	5,381 Uhr.
1 *Max.*	—	11,866 —
2 *Min.*	—	4,046 —
2 *Max.*	—	10,151 —

Wenn wir die Verschiedenheit in der geographischen Lage dieser Oerter und Salzuflen in Betracht ziehen, so stehen unsere Resultate mit den Beobachtungen von Paris, München und Halle in sehr gutem Einklange.

Chiminello in Padua fand für die Abweichungen nach den Jahreszeiten folgende Verhältnisse:

	1 *Min.*	1 *Max.*	2 *Min.*	2 *Max.*
Winter	5,24 h.	10,26 h.	3,19 h.	9,27 h.
Frühling	4,7 —	10,15 —	4,30 —	10,40 —
Sommer	3,47 —	9,44 —	5,36 —	12,4 —
Herbst	4,30 —	9,50 —	5,13 —	10,25 —

Eine Vergleichung dieser Resultate mit denen von uns oben angeführten, bestätigt nicht nur diese Oscillation der Barometerschwankungen nach den Jahrszeiten, sondern zeigt selbst eine, nicht ausser Acht zu lassende, Uebereinstimmung, wenn wir die geographische Lage beider Beobachtungsorte berücksichtigen. Besonders tritt der Unterschied hervor, dass das zweite *Maximum* im Sommer bedeutend später eintrifft. In Toulouse tritt nach Bouvard's Berechnung [39]) das Max. im Sommer nahe 8 h. 10′ Morgens, im Winter um 9 h. 30′ Morgens, also 1 Stunde 20 Minuten später ein als im Sommer. Auch bei uns finden ähnliche Differenzen Statt.

6) Die Vergleichung der Perioden nach dem Mittel der Jahreszeiten mit dem Mittel des ganzen Jahres ergiebt, wie wir bereits erwähnten, dass in unsern Breitegraden der Ein-

---

39) Schweigg. Seidel's Journ. LIX. 141.

tritt der Perioden nach den Jahreszeiten sich richtet, indem schon bei den einzelnen nächsten Monaten merkliche Abweichungen Statt finden. Im Winter und im Herbst liegen die beiden täglichen Perioden, das erste *Maximum* und das zweite *Minimum* bedeutend näher nach dem Culminationspunkte der Sonne. Die zwischen diesen beiden Perioden am Tage liegende Zeit beträgt im Winter nur 3½ Stunden, während sie im Sommer von 9 Uhr Morgens bis 5 und 6 Uhr Abends dauert, über 7 bis 8 Stunden.

Die beiden nächtlichen Perioden aber, das erste *Minimum* des Morgens früh und das zweite *Maximum* des Abends spät, zeigen ebenfalls eine Abweichung, sie sind aber, mit Ausnahme des Winters, gleichförmiger. Das erste *Minimum* am Morgen tritt im Winter später ein als im Sommer, und zwar zeigt sich eine Differenz von zwei Stunden; das nächtliche *Maximum* ist aber constanter rücksichtlich seines Eintritts und behauptet in allen Jahreszeiten einen weniger veränderlichen Stand.

7) Die einzelnen Monate scheinen mitunter Anomalien darzubieten, die wahrscheinlich von besonderen Einflüssen herrühren, die einer noch fortgesetzten Aufmerksamkeit und Untersuchung bedürfen; im Juni erschien das zweite *Minimum* am Nachmittage früher als im May und Juli; das erste *Maximum* am Morgen stellte sich im October früher ein als im September und November. Die Perioden bilden daher durch das ganze Jahr wieder eine oscillirende Reihe, worin der regelmässige Gang oft unterbrochen wird. Die beiden Perioden am Tage treten in den Sommermonaten und den ihnen zunächst liegenden Frühlings- und Herbstmonaten am weitesten auseinander, und es finden dabei die merklichsten Oscillationen statt, während das erste *Minimum* am Morgen, wie wir bereits oben bemerkten, weit regelmässiger seinen Gang behauptet, und eben so das abendliche *Maximum*.

Digitized by Google

Ob die Ursachen, welche diese Verhältnisse bewirken, nur in zufälligen und localen oder in allgemeinen Umständen ihren Grund haben, dürfte nicht leicht seyn zu entscheiden, besonders da die Thatsachen, welche zur Motivirung eines Urtheils hierüber dienen müssten, noch sehr beschränkt sind.

Wir können auf jeden Fall erstens eine Haupt-Oscillation der Perioden durch das ganze Jahr hindurch für unsere Breitengrade annehmen, die nach den Jahreszeiten sich richtet, und diese hat ohne Zweifel eine sehr allgemeine Ursache; zweitens Nebenoscillationen, wo in den einzelnen Jahreszeiten kein fortschreitendes Fallen oder Steigen, sondern Wechsel in diesen Verhältnissen eintritt. Es fragt sich nun, ob auch diese Nebenoscillationen in allgemeinen Naturverhältnissen ihren Grund haben?

Dass der Stand der Sonne einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Hauptoscillationen ausübt, scheint aus der Betrachtung von selbst zu folgen, und es dürfte nicht unwahrscheinlich seyn, für die oben bemerkten Nebenoscillationen einen gleichen Grund anzunehmen. Es soll hiermit nicht gesagt werden, dass die Ursache der täglichen Perioden in dem Stande des Barometers allein durch die Sonne bedingt würden, da wir die Ursache dieser Erscheinung wohl noch nicht mit Sicherheit aussprechen können, sondern nur diejenigen Veränderungen, welche die Zeit des Eintritts dieser Perioden betreffen in den einzelnen Monaten. Und dieses dürfte um so weniger unwahrscheinlich erscheinen, wenn wir auf die mehrfachen Oscillationen im Gange der Wärme achten, auf die Herr Professor Brandes in Leipzig, in seinen schätzbaren Untersuchungen über den mittleren Gang der Wärme, auf eine so ausgezeichnete Weise aufmerksam gemacht hat, und wenn wir diese Perioden im Gange der Wärme mit den Haupt- und Neben-Oscillationen im Stande des Barometers vergleichen. In der Nachthälfte des Tages, wo unsere Erdseite

Digitized by Google

dem directen Einfluss der Sonne entzogen ist, tritt eine grössere Ruhe ein in den normalen Bewegungen des Luftmeeres, so wie aber dieser Einfluss sich wieder offenbart, scheinen diese Bewegungen demselben zu folgen.

Wir werden bei unsern Bemerkungen über den Gang der Luftwärme auf diese Verhältnisse wieder zurückkommen. Was den Einfluss des Mondes betrifft, so verweisen wir darüber auf die Untersuchungen von Laplace, Bouvard, Flauguergues, Kämtz [40]) u. a.

8) Die grosse Regelmässigkeit, welche das merkwürdige Phänomen der Luftoscillation unter den Tropen darbietet, erscheint demnach bei uns nicht in solchem Grade, was auch mit den Beobachtungen anderer Forscher unter von den Tropen entferntern Breitengraden übereinstimmt. Aber auch unter den Tropen ist diese Regelmässigkeit mitunter veränderlich und zeigt sich nicht immer so ausgezeichnet, wie man zu glauben geneigt seyn möchte, welches auch Biot in seiner Physik berührt.

Hallström macht auf diesen Umstand besonders aufmerksam [41]). So traf in Südamerika nach v. Humboldt's Beobachtungen das tägliche *Maximum* nicht jeden Tag auf dieselbe Stunde; am 12. Juni stellte es sich zu Cumana um 10 Uhr, am 15. August um 9 Uhr Vormittags ein. Demnach werden auch in den Aequatorialgegenden die Gesetze, wornach die täglichen Perioden sich richten, durch äussere Einflüsse modificirt.

Hallström bemerkt deshalb auch: „Da man nun nicht weiss, an welchen Tagen oder zu welcher Zeit des Tages oder Jahrs die zufälligen Veränderungen eintreten, so müssen die Beobachtungen auf alle Zeiten des Tages oder Jahrs aus-

40) Schweigger Seidel's Journ. LIX. 2. u. s. w.

41) Poggendorff's Annalen XI. 252.

gedehnt und lange fortgesetzt werden, wenn man zu einer genügenden Kenntniss des Phänomens gelangen will. Duperry's Beobachtungen ergeben unter 5° 6′ S. Br., im Hafen zu Payta angestellt, eine ähnliche Unregelmässigkeit." Dass die Regelmässigkeit in den von den Tropen entfernten Breiten bedeutend abnimmt, ist gewiss als ausgemacht anzusehen, in wie weit aber dieses Verhältniss sich erstrecke, ist unbekannt. Denn nach Daniell's Hypothese [42]) soll an den Polen die Luftoscillation umgekehrt seyn, welche Annahme wahrscheinlich auf Parry's Beobachtungen zu Melville sich stützt. Daniell's Hypothese ist indess, auch nach Hallström, weniger wahrscheinlich, und scheint durch die grosse Zahl anderer Beobachtungen in geringeren nördlichen Breiten nicht zu gewinnen. Scoresby fand in seinen zahlreichen Beobachtungen am Eismeere bei Grönland und Spitzbergen nicht die geringste Periodicität [43]). Es sind in dieser Beziehung noch zu vergleichen die Verhältnisse der Temperatur zu den Barometerständen, worauf Bouvard aufmerksam macht, und was Kämtz darüber bemerkt [44]).

9) Ausser den täglichen Perioden im Stande des Barometers müssen wir in unsern Breitengraden noch grössere Perioden annehmen, wie das vorliegende zeigt. Eine Uebersicht dieser Verhältnisse bietet uns die Tafel I. dar, welche die das Jahr durchlaufende Oscillation für alle vier Perioden des Tages darstellt. Hiernach scheinen im Jahre drei Ebben und drei Fluthen in dem Luftmeere unserer Breitengrade vorhanden zu seyn. Die erste Ebbe tritt im April ein, indem diese Linie des Standes des Barometers vom Januar zum Februar rasch

42) Poggend. Annal. VIII. 142. 151.

43) *Scoresby Account of the artic. Regions. Edinb.* 1822. *II. Vol. a.* 373.

44) Schweigger - Seidel's Journ. LIX. 166.

Digitized by Google

sinkt mit steter Verlangsamung bis zum April; im Juni tritt die neue Fluth ein, indem das Barometer bis dahin steigt, sehr rasch folgt dieser die zweite Ebbe, die im Juli bereits eintritt, mit schnellem Fallen von da an aber findet wieder ein rasches Steigen Statt, im October ist abermals die Fluth auf ihren höchsten Punkt gekommen, das Barometer sinkt langsam und es tritt eine neue Ebbe im November ein, und von da an steigt das Barometer wieder bis zum Januar, wo die dritte Fluth erscheint.

Die Epochen von einer Fluth zur andern sind nicht gleich. Die der ersten Ebbe angehörige nimmt die grösste Zeitdauer ein, ein halbes Jahr, vom Januar bis Juni; die zweite Epoche nur vier Monate und die letzte Epoche nur zwei Monate. Ob diese Epochen für dieselbe Gegend gleich bleiben, lässt sich nicht bestimmen, da wir nur von unsern einjährigen Beobachtungen reden. Es dürfte indess auch dieses Verhältniss der Atmosphäre eine weitere Betrachtung verdienen.

Was die Grössen dieser jährlichen Oscillationen im Allgemeinen betrifft, so hat die Fluth im Januar den höchsten, die im Juni den niedrigsten Stand, eben so sinkt im Juli die Ebbe am tiefsten und im November am wenigsten tief, so dass ihre Tiefe mit der Höhe der Fluth im Juni fast gleich ist. Wir finden daher auch hierin Verhältnisse, die mit dem Gange der Wärme in Beziehung stehen dürften, worauf wir später zurückkommen werden. Im Allgemeinen ergiebt sich, was auch mit zahlreichen andern Beobachtungen übereinstimmt, dass das Barometer im Frühling und Sommer einen niedrigeren Stand als im Herbst und in den ersten Monaten des Winters besitzt. Schübler berichtet vom Jahr 1828 dieselben Verhältnisse von Tübingen. In den Monaten Januar und Juni, und dann im September, October, November und December, war dort der Barometerstand

Digitized by Google

über, in den übrigen 6 Monaten aber unter der mittleren Höhe [45]).

10) In Bezug auf die Grösse der Oscillation in den jährlichen stündlichen Mitteln ist dieselbe, so deutlich auch die Oscillation wirklich darin sich darstellt, nur klein zu nennen. Sie geht bei uns von 27.″11‴,38 bis 27″.11‴,70; Diff. = 0‴,32. Das Mittel aus den sämmtlichen stündlichen Beobachtungen giebt 27″.11‴,535. Die Differenz des *Minimums* und *Maximums* vom Mittel ist mithin nur 0‴,165.

Die Differenzen, in welchen die Barometerstände, welche den Wendestunden und *Minimis* entsprechen, in den einzelnen Monaten zu dem ganzen Jahresmittel stehen und die Differenz zwischen dem grössesten *Maximum* und grössesten *Minimum* in jedem Monate zeigt nachstehende Tabelle, in welcher das Zeichen + einen Barometerstand über dem Mittel des Jahrs und — einen Stand unter dem Mittel des Jahrs bedeutet.

	1. Min.	1. Max.	2. Min.	2. Max.	Diff. des grösstenMax. und Min.
Januar	+ 1‴,67	+ 2,‴04	+ 1,‴79	+ 2,‴01	0,‴37
Februar	— 0,81	— 0,54	— 0,78	— 0,62	0,27
März	— 1,36	— 1,04	— 1,29	— 1,10	0,32
April	— 1,65	— 1,28	— 1,51	— 1,34	0,37
May	— 0,81	— 0,48	— 0,98	— 0,74	0,45
Juni	+ 0,52	+ 0,91	+ 0,49	+ 0,75	0,42
Juli	— 2,40	— 2,16	— 2,41	— 2,09	0,32
August	— 1,08	— 0,82	— 1,03	— 0,77	0,31
September	+ 0,64	+ 1,02	+ 0,60	+ 0,77	0,42
October	+ 1,47	+ 1,94	+ 1,59	+ 1,33	0,47
November	+ 0,54	+ 0,92	+ 0,62	+ 0,69	0,38
December	+ 1,16	+ 1,59	+ 1,34	+ 1,47	0,43

45) Schweigg. Seidel's Journ. LVIII. 329.

Digitized by Google

Diese Tafel zeigt nun auch deutlich, wie wir auch schon oben bemerkten, dass 1828 die Barometerstände im Herbst und in den ersten Wintermonaten, vom September bis Januar *inclusive*, höher, und die stündlichen Mittel über dem Mittel des Jahres stehen, in allen übrigen Monaten, mit Ausnahme des Juni aber, wo die Sommerfluth der Atmosphäre eintrifft, niedriger stehen, als das Jahresmittel.

11) Das *Maximum* des Morgens entspricht einem höheren Barometerstande als das des Abends, und das *Minimum* des Morgens früh einem tieferen Barometerstande als das des Nachmittags, so dass im Allgemeinen das Barometer am Tage höher steht als bei der Nacht, worüber Horner bereits ausführlich gehandelt hat.

12) Das Mittel aus den stündlichen Beobachtungen des Jahres 1828 wird ohne Zweifel den mittleren Barometerstand unseres Ortes für dieses Jahr sehr genau ergeben. Wir haben seit 1822 in Salzuflen ein regelmässiges meteorologisches Tagebuch geführt, und es dürfte nicht uninteressant seyn, die barometrischen Mittel dieser Jahre unter einander zu vergleichen. Die barometrischen Mittel ergaben für

1822	27″.11‴,43
1823	27. 10,83
1824	27. 10,87
1825	27. 11,53
1826	27. 11,50
1827	27. 11,33
1828	27. 11,53
1829	27. 11,37
1830	27. 11,25
Mittel 9jähriger Beobacht. =	27″.11‴,29

Wir bemerken hierbei, dass auf den Tafeln des meteorologischen Tagebuchs, welche wir im Archiv des Apothe-

kervereins im nördlichen Teutschland mitgetheilt haben, die Mittel nicht so angegeben sind, wie sie hier stehen. Dieses hat darin seinen Grund, dass von 1822 bis 1828 das Barometer einen andern Stand hatte, indem es an einem höheren Orte hing, weshalb eine Correction nöthig wurde, um diese Mittel mit den übrigen vergleichbar zu machen. Diese Correction betrug im Durchschnitt 0‴,2. Das Mittel aus den sämmtlichen stündlichen Beobachtungen im Jahre 1828 beträgt 27″.11‴,53. Das Mittel aus den für unser Tagebuch gewählten Observationsstunden von 8 Uhr Morgens, 2 Uhr Nachmittags und 8 Uhr Abends giebt für dasselbe Jahr 27″.11,‴5, was also sehr nahe mit ersterem zusammentrifft.

Die Differenzen, welche die einzelnen Jahresmittel zeigen, sind allerdings bedeutend, und zwar so bedeutend, dass sie bei Aufsuchung der Meereshöhe eines Ortes, der keine bedeutende Erhebung über das Meer hat, sehr in Betracht zu ziehen sind. Sie zeigen deutlich, dass man für unsere Breiten nicht aus einem Jahresmittel den wahren mittleren Barometerstand erhalten kann, sondern dass man erst nach mehrjährigen Beobachtungen diesem mehr und mehr sich nähert.

13) Es dürfte die Frage wohl der Untersuchung werth seyn, sind die Schwankungen im Jahrsmittel blos lokale und zufällige, oder sind sie allgemeinen Ursachen zuzuschreiben? Es scheint am angemessensten, um zur Lösung dieser Frage etwas beizutragen, zuerst die mittleren Barometerstände anderer Orte in denselben Jahren zu vergleichen, und so zu prüfen, in wie weit die Differenzen in denselben Jahren an verschiedenen Orten ebenfalls vorkommen. Die Beobachtungen über merkwürdige hohe oder niedrige Barometerstände, die fast zur selben Zeit durch einen grossen Theil von Europa beob-

Digitized by Google

achtet wurden, und worüber wir besonders Herrn Professor Brandes in Leipzig und auch kürzlich Herrn Professor Dove in Berlin so lehrreiche Zusammenstellungen verdanken, zeigen bestimmt, dass unter gewissen Umständen allgemeine Ursachen eintreten können, die über einen bedeutenden Theil der Atmosphäre sich verbreiten und ausserordentliche Depressionen und Elevationen der Quecksilbersäule herbeiführen können. Diese aussergewöhnlichen Erscheinungen müssen allerdings einen mehr oder minder bedeutenden Einfluss auf das Jahresmittel ausüben. Ausser diesen aussergewöhnlichen Erscheinungen haben wir für unsere Breiten die schon oben berührten Oscillationen nach den Jahreszeiten, die ebenfalls eine allgemeine Grundursache haben müssen, weil sie, von allen Zufälligkeiten entkleidet, in den verschiedensten Gegenden nördlicher Breiten sich darstellen. Zur Vergleichung der Jahresmittel einer Reihe von Jahren von verschiedenen Orten lassen wir folgende Tafel folgen, welche wir aus den uns zunächst zur Hand liegenden Beobachtungen ausgezogen haben.

Digitized by Google

Beobachtungsorte	1822	1823	1824	1825	1826	1827
Berlin	28″.1‴,61	28″.0‴,32	28″.0‴,09	28″.1‴,05	28″.1‴,45	
Paris		27.11,30	27.11,64	28. 0,45	28. 0,31	27.11,09
London	28. 0,41	27.10,62	28. 0,07	28. 1,15	28. 0,84	27.11,55
Halle	27.11,02		27. 9,79	27.10,77		
Jena	27. 9,28	27. 8,23	27. 8,35	27. 9,13	27. 9,19	27. 8,49
Wien	27. 8,32			27. 7,51		
Weimar	27. 6,26	27. 5,43	27. 5,83	27. 6,56	27. 6,55	27. 5,64
Eisenach	27. 5,83	27. 4,54	27. 4,75	27. 5,81	27. 5,87	27. 5,18
Regensburg	27. 0,63	26.11,80	27. 0,19	27. 0,48	27. 0,63	27. 0,56
Wartburg	26.11,11	26. 9,68	26, 9,52	26.11,01	26.11,31	26.10,59
Ilmenau	26. 7,90	26. 6,53	26. 6,61	26. 8,25	26. 8,33	26. 7,06
St. Bernhard	20.10,48	20. 9,32	20. 9,56	20. 9,85	20. 9,13	20. 9,21
Genf	27. 0,49	26.11,51	27. 0,03	27. 0,32	26.11,08	26.10,69
Stuttgart				27. 4,84	27. 4,71	27. 4,13
Salzuflen	27.11,43	27.10,83	27.10,87	27.11,53	27.11,50	27.11,33

Aus dieser Tafel ergiebt sich nun bestimmt, dass die jährlichen Mittel nicht unbedeutenden Schwankungen unterworfen sind, dass diese Mittel an andern Orten eben so grosse und selbst noch grössere Differenzen zeigen, als unsere Beobachtungen ergeben. In Berlin ist diese Differenz sogar über 1‴,5, zwischen 28″.0‴,09 und 28″.1‴,61 und im Jahr 1821 war das dortige Mittel selbst zu 27.11‴,96 gesunken. Im

Jahr 1822 hatten wir ein Mittel, welches mit dem 9jährigen Mittel nahe übereinstimmt, 1823 und 1824 war das Mittel beider Jahre niedriger, 1825 und 1826 waren die jährlichen Mittel bedeutend höher und 1827 war dasselbe mit dem 9jährigen Mittel fast gleich.

Eine Vergleichung der vorstehenden Tafel giebt uns den deutlichsten Beleg, dass in den Jahren, wo wir höhere oder niedere Mittel hatten, diese auch, in analoger Weise, an den in der Tabelle bemerkten, sehr verschieden gelegenen, Orten eintrafen, so dass die Ursachen, welche auf die Atmosphäre influiren, und im Allgemeinen auf die Barometerstände durch das ganze Jahr wirken und höhere oder niedere Jahresmittel erzeugen, über einen bedeutenden Theil der Erdkugel dieselben seyn müssen, abgesehen von den Localursachen, die für einzelne Orte eintreten können. Ob diese jährlichen Oscillationen einen bestimmten Gang befolgen, dieses zu entscheiden, dahin dürften die Vergleichungen der Mittel noch mehrer Orte und längerer Zeiträume allein nur führen können. So viel ist indess gewiss, dass zur Berechnung der Meereshöhe eines Ortes nicht das Mittel aus einjährigen Beobachtungen hinreicht, wie bekannt ist, sondern dass dazu mehre Jahre nöthig sind, besonders wenn, wie bereits bemerkt, die Erhebung nicht bedeutend ist. So würden unsere höchsten und niedrigsten Jahresmittel Differenzen in unserer berechneten Meereshöhe von 30 bis 40 Fuss und darüber ergeben.

14) Die Differenzen zwischen den höchsten nnd niedrigsten Ständen des Barometers in den einzelnen Monaten sind nicht ungeeignet, näher in den Kreis unserer Untersuchung gezogen zu werden. Wir haben diese Oscillationslinien oder die Grössen dieser Differenz in den bemerkten Jahren, wie folgt gefunden, nach dem Auszuge unsers meteorologischen Tagebuches.

Digitized by Google

Monate.	1822	1823	1824	1825	1826	1827	1828	Mittel.
Januar	0''.11''',7	1''. 1''',1	2''. 0''',5	1''. 1''',3	0''.11''',4	1''. 2''',7	1''. 1''',2	1''. 2''',5
Februar	1. 1,6	1. 3,4	1. 3,3	1. 4,7	0. 7,5	0.11,7	1. 0,9	1. 1,3
März	1. 1,7	1. 5,1	1. 3,4	1. 3,1	1. 1,4	1. 4,3	1. 4,6	1. 3,4
April	0.10,0	1. 0,5	1. 2,7	0.11,6	1. 4,6	0.10,9	0. 9,7	1. 0,3
May	0. 9,3	0. 8,3	1. 0,1	0. 6,1	0. 5,8	0. 9,0	0. 9,4	0. 8,6
Juni	0. 4,9	0. 7,3	0, 9,9	0. 9,8	0. 5,9	0. 6,2	0. 9,5	0. 7,6
Juli	0. 6,7	0. 6,3	0.10,1	0. 5,0	0. 6,3	0. 7,3	0. 5,9	0. 6,8
August	0. 6,5	0. 7,0	0. 8,8	0.10,7	0. 4,3	0. 8,2	0. 9,8	0. 7,9
September	1. 1,0	0.11,2	0. 7,7	0.11,5	0. 9,7	0. 9,7	0. 9,3	0.10,0
October	0. 8,5	1. 2,0	0. 7,4	1. 7,7	0.10,3	1. 0,9	1. 0,8	1. 0,2
November	0.11,9	1. 0,3	0. 9,4	1. 1,4	1. 4,9	1. 0,9	0. 9,4	1. 0,3
December	1. 5,4	1. 0,4	1. 2,4	0.10,2	1. 1,8	1. 3,3	0.10,4	1. 1,4
Mittel	0.10,6	0.11,4	1. 0,5	0.11,1	0.10,2	0.11,1	0.10,7	11,2

Es erhellet aus dieser Tafel, dass im Sommerhalbjahre die Oscillation auf einem beschränktern Raume statt findet,

als in den Wintermonaten. Im Allgemeinen finden sich die grössesten Schwankungen im December, Januar und Februar. Dieses stimmt überein mit den Beobachtungen von Gronau [46]), Ramond [47]), so wie mit den Petersburger Beobachtungen von 1772 bis 1790 [48]), Leop. v. Buch [49]) u. a. Auch Kämtz macht darauf aufmerksam. Er nennt das Mittel aus den zwölf monatlichen Grössen den mittleren Umfang der Barometerschwankungen und zeigt, dass diese Grösse für jeden Ort nahe constant ist, eben so wie die mittlere Temperatur und dass sie nach mehrjährigen Durchschnitten nahe dem Umfang der Oscillation im April und October, noch mehr dem Mitttel aus beiden, gleichkommt. Er gründet auf die Verhältnisse dieser Schwankung zur geographischen Länge der Orte die isobarometrischen Linien [50]). Wir sehen aus obiger Tafel, dass im Durchschnitt die mittlere Variation des Jahrs am nächsten der im October und April steht, im Jahr 1825 zeigt der October zwar eine bedeutende Differenz, wir hatten damals aber einen sehr niedrigen Barometerstand an einzelnen Tagen. Noch mehr stimmt das Mittel der jährlichen Variation mit dem Mittel aus beiden gedachten Monaten. Diese Mittel sind nämlich:

1822	. . . . .	0″,9‴,2
1823	. . . . .	1. 1, 1
1824	. . . . .	0.11, 0
1825	. . . . .	1. 3, 6
1826	. . . . .	1. 1, 4
1827	. . . . .	0.11, 9
1828	. . . . .	0,11, 2

46) Schrift. d. Berl. Gesellsch. naturf. Freunde II. 31.
47) *Biot Traité I.* 103.
48) *Annals of Philos. N. S. IV.* 15.
49) Gilb. Annal. LXVII. 289.
50) Schweigg. J. LI. 171.

Das Mittel dieser Reihe ist $12''',2$; das Mittel aus den sämmtlichen Monaten obiger Jahre aber $= 11''',25$. Beide als isobarometrische Grössen stimmen nahe mit einander überein. Indessen geht aus dem Ganzen hervor, dass zu einer genauen Kenntniss dieser Variation für unsere Gegend vieljährige Beobachtungen nöthig sind, um alle Zufälligkeiten und Störungen verschwinden zu sehen.

Wir finden ferner, dass sowohl im October als im März und April noch eben so bedeutende Schwankungen vorkommen zwischen den monatlichen höchsten und niedrigsten Ständen, als im Januar und December, und dass wir nicht sagen können, dass diese beiden letztangeführten oder nur einer derselben ausschliesslich derjenige sey, in welchem die grösste Schwankung in jedem Jahre statt finde. Es lässt sich erwarten, dass eine fortgesetzte Reihe von Beobachtungen uns ein Mittel geben wird, welches die Differenzen, die jedem einzelnen Monate zukommen, stets genauer uns kennen lehren wird, wo sich dann um so deutlicher ergeben muss, wie diese Differenzen vom Januar bis in die Mitte des Sommers abnehmen und von da bis zum Ende des Jahrs zunehmen, wie dieses besonders aus Leopold v. Buch's o. a. Abhandlung hervorgeht, wo wir zugleich ferner deutlich sehen, wie die monatlichen Variationen grösser werden, wenn die Breitengrade zunehmen. Der Gang der monatlichen Variationen wird durch unsere Beobachtungen auf eine ausgezeichnete Weise bestätigt und nur im März sehen wir eine bedeutende Abweichung.

15) Nach Dalton soll das Barometer im Allgemeinen im Sommer höher stehen als im Winter. Dieser Satz leidet bestimmt viele Ausnahmen. Im Jahr 1828 war bei uns, wie die Beobachtungen zeigen, mit Ausschluss des Juni, in den übrigen Sommermonaten der Barometerstand in der Regel niedriger als in den Herbst- und Wintermonaten. Verglei-

chen wir die Barometerbeobachtungen anderer Orte, so finden wir ebenfalls im Juni oder Juli einen höheren Barometerstand als in den übrigen Sommermonaten, aber auch im Januar, oft auch im December, höhere Stände als in den sämmtlichen übrigen Monaten, und besonders im Januar. Aber auch hier finden in den einzelnen Jahren sehr bemerkliche Abweichungen Statt.

16) Dass die Barometerstände vom Winde bedeutend influirt werden und ihnen zunächst die veränderlichen und localen Oscillationen des Barometers vorzüglich zuzuschreiben sind, zeigt auch Leopold v. Buch besonders deutlich, wo er [51]) von den monatlichen Variationen redet.

„Die Ursache dieser Bewegungen liegt wahrscheinlich im Wechsel der Winde, welche durch die Temperaturdifferenzen verschiedener Climate hervorgebracht wurden. Daher das geringe Schwanken des Quecksilbers im Sommer, in welchem die Wellenbewegungen der Atmosphäre im Verhältniss zum Winter fast unbedeutend sind. Grösser sind die Bewegungen an Orten, welche unmittelbar von den Winden berührt werden, sobald sie den grossen Ocean verlassen; und so wie ihnen ein besonders See-Clima, eine eigenthümliche Temperatur-Curve, gegeben ist, äussern sich diese Verhältnisse in den mittleren Variationen des Barometers, wie die gleichzeitigen Barometer-Variationen von Berlin und zu Middelburgh, von 1783, zeigen, wo die Variationen, obwohl Middelburgh selbst südlicher liegt als Berlin, doch bedeutender sich zeigten, unterworfen dem Einflusse des Seeklimas, als zu Berlin.“ — Der Einfluss, welchen Stürme auf das Barometer äussern, ist zudem bekannt.

17) Die einzelnen Schlüsse, welche wir aus unsern

51) Gilb. Annal. LXVII. 306.

Digitized by Google

Beobachtungen gezogen haben, stimmen nun auch wesentlich überein mit einer Reihe derjenigen, die Bouvard aus den zu Paris angestellten Beobachtungen gefolgert hat. Denn auch Bouvard fand, dass weder der mittlere Barometerstand, noch der Umfang der regelmässigen täglichen Oscillationen in allen Jahren und Jahreszeiten gleich sind. Ersterer zeigt sich nach ihm im Januar am grössesten, im April und October am kleinsten. Die tägliche Periodicität ist eben so wenig zu allen Jahreszeiten gleich, aber man findet, wie dieses auch die Betrachtung der Tafeln ergiebt, die wir in 10 aufgestellt haben, über die Differenzen zwischen den täglichen Perioden und der in 13 über die monatlichen Variationen, dass diese Grösse in keinem Zusammenhange steht mit der absoluten Höhe des Barometers, denn erstere Periode behält fast denselben Werth, während die monatlichen Variationen bedeutend sich ändern, und das Quecksilber folglich von seinem höchsten bis zu seinem niedrigsten Stande sinkt. Die Verhältnisse zwischen den Oscillationen am Tage und in der Nacht, so wie die Abhängigkeit der Wendestunden von den Jahrszeiten deuten dafür, dass dieses Phänomen mit der Axendrehung und der jährlichen Bewegung der Erde in naher Beziehung steht.

18) Was die höchsten Barometerstände betrifft, so haben wir diese, nach den Monaten geordnet, bei uns gehabt:

1822	im Februar	=	28″.7‴,5
1823	— November	=	28.6,7
1824	— Januar	=	28.6,5
1825	— Januar	=	28.8,4
1826	— Januar	=	28.8,1
1827	— Januar	=	28.6,6
1828	— December	=	28.7,0.

Wir sehen aus dem Vorstehenden, dass wir die auffallend hohen Barometerstände bei uns in den Wintermonaten

und vorzüglich im Januar haben. Nach unserm neunjährigen barometrischen Mittel war der höchste Stand des Barometers, im Januar 1825, = 28″8‴,4, über dem Mittel 9‴,11.

19) Die niedrigsten Barometerstände, welche wir beobachtet haben, waren:

1822	im December	=	27″.0‴,9
1823	— Februar	=	26.10,3
1824	— Januar	=	26.10,0
1825	— October	=	26. 9,8
1826	— November	=	26.10,9
1827	— März	=	27. 1,2
1828	— März	=	27. 2,0.

Die niedrigsten Stände fielen in diesen Zeiten weniger in die eigentlichen Wintermonate, als in die Frühlings- und Herbstmonate. Die Differenz des niedrigsten Standes, im October 1825 = 26″.9‴,8 und dem neunjährigen Mittel = 27″.11‴,29 beträgt 1″.1‴,49. Das Barometer hat also in diesem Zeitraume tiefer unter dem Mittel gestanden, als höher über demselben. Die Differenz zwischen dem höchsten und niedrigsten Stande von 1822 bis 1828 beträgt 1″.10‴,60. Dieses ist also der Oscillationsraum der Quecksilbersäule in den gedachten Jahren, oder der Raum, auf welchem die Variationen des Barometers bei uns statt gefunden haben.

Wir schliessen hiermit den ersten Theil dieser Abhandlung. In einem zweiten Theile werden wir von den Beobachtungen über den stündlichen Gang der Wärme handeln.

Digitized by Google

Künstliche Nebelbildung durch sehr schwache Temperaturverminderung der mit permanent elastischen Flüssigkeiten vermischten unbeständigen Gase;

von

J. W. Döbereiner.

Es sieht wohl Jeder, der die Thermologie (Wärmelehre) studirt hat, ein, dass der Rauch oder vielmehr der Nebel, welcher an der Mündung der mit Champagner (oder andern kohlensauren Flüssigkeiten) gefüllten Flaschen in dem Momente entsteht, wo diese schnell geöffnet oder ihre sie verschliessenden Korke durch den innern Druck ausgestossen werden, seiner Natur nach nichts Anderes als zu Nebel verdichteter Weindunst, welcher mit der eingeschlossenen Luft vermischt gewesen, seyn könne, weil in jedem Falle, wo comprimirte Luft sich plötzlich expandirt, Wärme gebunden und dadurch eine Temperaturverminderung veranlasst wird, welche hinreicht, den mit der Luft vermischten Dunst jeder verdampfbaren Flüssigkeit so weit abzukühlen, dass derselbe sich zu Nebel (ja oft sogar, wie z. B. beim Oeffnen des Hahns des grossen Heronsbrunnens zu Schemnitz, worin die Luft durch eine Wassersäule von 260 Fuss Höhe zusammengedrückt ist, zu einer Schneewolke) verdichtet.

Man kann diese Erscheinung und die angegebene Ursache derselben zur Belehrung der Lernenden oder Ungläubigen durch ein ganz einfaches Experiment sichtbar machen: man befeuchtet die innere Oberfläche einer mit einem luftdicht schliessenden Hahne versehenen Glasröhre oder Glaskugel stark mit Wasser oder Wein, presst dann, mit Hülfe einer kleinen Compressionspumpe, Luft in dieselbe, so viel als

das Glasgefäss aufnehmen kann, ohne zu zerspringen, und lässt hierauf diese durch rasches Oeffnen des Hahns schnell wieder entweichen; in dem Momente, wo die eingepresste Luft ausströmt, stellt sich im innern Raume des Glases ein sehr sichtbarer Nebel dar, welcher wogend sich senkt und schnell verschwindet. Ein noch dichterer Nebel bildet sich, wenn man die innere Glaswand mit Weingeist, Aether oder Schwefelalkohol befeuchtet und damit auf die eben beschriebene Art verfährt. Man gewahrt bei diesen Versuchen sehr bald, dass die Intensität des Nebels immer der Tension der Flüssigkeit, welche denselben bildet, entspricht, und dass das Phänomen sich auffallender in Glaskugeln als in Glasröhren darstellt, weil jene eine kleine wärmestrahlende Oberfläche darbieten. Der Nebel von Schwefelalkohol ist der dichteste, und zeigt, wenn er wogend fällt, verschiedene Farben des Regenbogens von mattem Glanze. Will man diese Nebelbildungs-Versuche recht instruktiv machen, so wende man eine tubulirte Glaskugel an und befestige in der Tubulatur luftdicht ein recht empfindliches Weingeistthermometer, damit man sehe, wie die Temperatur im Innern der Glaskugel beim Einpressen der Luft steigt, beim Ausstossen derselben aber sinkt, oder wie die Wärmecapacität der Luft im ersten Falle ab- und im letzten zunimmt.

Vorstehende Versuche enthalten für den Kundigen nichts Neues, und ich theile sie blos in der Absicht mit, um diejenigen Herren, welche junge Männer zu Pharmaceuten bilden, auf den Werth und die Wichtigkeit der pneumatischen Versuche überhaupt beim Unterrichte in Chemie und Physik, den sie bei gewissenhafter Erfüllung ihrer Lehrerpflichten zu geben haben, aufmerksam zu machen und dabei anzuzeigen, dass gute, zu allen chemischen und den meisten physikalisch-pneumatischen Experimenten dienende Handluftpumpen mit dem dazu erforderlichen Apparate nach einer von mir ange-

Digitized by Google

gebenen Einrichtung von Herrn Dr. Körner, so wie auch von dem Herrn Mechanikus Stieglitz für den billigen Preis von 25 bis 30 Rthlr. verfertigt werden.

Einfluss der Adhäsion auf das Kochen des Wassers;

von

H. Buff.

Bekanntlich kocht das Wasser, wenn es mit rauhen Oberflächen in Berührung ist, gleichförmiger und bei niedrigerer Temperatur *), als in wohlgeglätteten Gefässen. Die Ursache hiervon liegt in der Adhäsion der Flüssigkeit zu den Wänden der Gefässe, welche der Entbindung der Dampfblasen einen gewissen Widerstand entgegensetzt. (Von dem Daseyn eines solchen Widerstandes kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Flüssigkeit, die vollkommen luftfrei ist, kurz vor angehendem Kochen aufmerksam beobachtet; man bemerkt nämlich eine Menge Dampfbläschen, welche ungeachtet ihrer grossen specifischen Leichtigkeit an den Boden anhängen und sich erst, nachdem sie bedeutend angewachsen sind, loszureissen vermögen).

Wenn nun Wasser in einem vollkommen glatten Gefässe erhitzt wird, so ist, vorausgesetzt dass die Aussenwände gleichförmig von der Hitze getroffen werden, kein Grund vorhanden, warum sich die Dampfbläschen an einer Stelle leichter als an einer anderen ablösen sollten; daher vermögen sie erst dann aufzusteigen, wenn sie sich in grösserer

*) Versteht sich nur am Boden der Gefässe; denn die Temperatur der Oberfläche einer siedenden Flüssigkeit entspricht stets dem Luftdruck.

Menge angesammelt haben und durch Erhöhung der Temperatur ihre Expansion hinreichend zugenommen hat, um die Adhäsion der Gefässwände zu überwinden. Leicht erklärt sich hierdurch das beständige Schwanken der Temperatur an dem Boden glatter (selbst metallener) Gefässe.

In rauhen Gefässen kann keine gleichförmige Anziehung von der Oberfläche der Gefässe zu der Flüssigkeit statt finden. An den hervorragenden Spitzen oder Ecken muss offenbar die Anziehung schwächer seyn, daher sich auch an solchen Stellen die Dampfblasen leichter ablösen. Pulverförmige Körper, die man in die Flüssigkeit wirft, vermehren die Unebenheit des Bodens und befördern also das Sieden.

Diese Erklärung würde ganz befriedigend seyn, wenn jeder pulverförmige Körper ohne Unterschied dieselbe Wirkung hervorbrächte; allein die Erfahrung lehrt, dass durch eingeworfene Stücke von Metall, und besonders von Kohle, die Temperatur der siedenden Flüssigkeit am meisten erniedrigt und das Aufstossen des Dampfes am besten verhindert wird. — Einem ungleichen Vermögen die Wärme zu leiten kann diess nicht zugeschrieben werden, denn Kohle, bekanntlich ein sehr schlechter Wärmeleiter, besitzt diese Eigenschaft im höchsten Grade. Am natürlichsten erklärt sie sich wohl aus der ungleichen Stärke, womit verschiedenartige Oberflächen das Wasser anziehen. Z. B. in einem Metallgefässe siedet das Wasser bei niedrigerer Temperatur als in einem Glas- oder Porzellangefässe, weil die Oberfläche der letzteren die Dampfblasen mit grösserer Gewalt zurückhält. — Freilich würde es schwer halten, direkt nachzuweisen, dass Glas eine stärkere Adhäsion zum Wasser besitzt als die Metalle; in Beziehung auf die Kohle lässt sich aber dieser Beweis führen, denn dichte Kohle, insbesondere Kohlenabsatz wird in der That nur wenig vom Wasser benetzt.

Deshalb wurden die inneren Wände einer Porzellanschale

Digitized by Google

mit einem Gemenge von Firniss und Terpentinöl bekleidet, und dann durch Erhitzen im Sandbade das flüchtige Oel wieder verjagt. Man erhielt auf diese Weise eine feste Decke von Kohle, die von kochendem Wasser nicht weggerissen wurde, welche es zwar benetzte, aber an der es nicht aufstieg. Es konnte also nur eine geringe Adhäsion statt finden. Das Wasser kochte in der so zugerüsteten Schale ruhig und ohne das geringste gewaltsame Aufstossen. Die Temperatur am Boden hielt sich unveränderlich und nur um einen halben Grad höher als an der Oberfläche. — In einer gleich grossen aber reinen Porzellanschale bemerkte man unregelmässiges Kochen unter Aufstossen. Die Temperatur am Boden war schwankend, jedoch ihr niedrigster Stand immer um einen Grad R. höher als an der Oberfläche.

Selbst in metallenen Gefässen kocht Wasser gleichförmiger, wenn man ihnen auf ähnliche Weise einen Kohlenüberzug giebt.

Zu Folge dieser Versuche muss man erwarten, dass, wenn zwischen der Oberfläche eines Gefässes und einer Flüssigkeit gar keine Adhäsion statt findet, das Kochen noch leichter vor sich geht. Nun wird Lampenruss vom Wasser nicht benetzt. Deshalb überzog man die schon mit Kohle bedeckte innere Wand einer Porzellanschale noch ausserdem mit dem Absatze eines Lichtes (wenn man die Oberfläche eines Gefässes direkt mit Lampenschwarz bekleidet, so wird es durch heisses Wasser augenblicklich abgespült). Das Wasser benetzte jetzt nicht im geringsten die Wand der Schale und nahm darin die Gestalt eines convexen Meniskus an. Allein statt unter diesen Umständen leichter aufzukochen, war man im Gegentheile nicht im Stande, seine Temperatur bis zur Siedhitze zu erheben. (Nicht immer gelingt dieser Versuch, weil das Wasser leicht den Russ stellenweise abspült und an solchen Punkten ins Kochen geräth).

Digitized by Google

Die Ursache dieser sonderbaren Erscheinung konnte möglicherweise in der schlechten Leitungsfähigkeit der Kohle liegen. Jedoch nachdem man die Schale von Neuem mit einem Gemenge von Kohle und Terpentinöl bestrichen und das Oel abgedunstet hatte, so dass das Wasser wieder die Wände der Schale benetzen konnte, kochte es mit gleicher Leichtigkeit wie früher. — Diese Versuche lassen sich bequem in einem Theelöffel anstellen. Zugleich wird man alsdann augenblicklich auf den wahren Grund des Phänomens geleitet.

Wenn man einen silbernen Löffel mit Wasser gefüllt über der Flamme einer Kerze erhitzt, so kann man ihn ohne die geringste Beschwerde so lange in der Hand halten, bis der letzte Tropfen verdampft ist. Man bestreiche hierauf die innere Fläche mit einem Gemenge von Firniss und Terpentinöl, und nachdem der flüchtige Körper abgeraucht ist, fülle man ihn wieder mit Wasser und erhitze über der Kerzenflamme; die Flüssigkeit kocht leicht, sehr gleichförmig, und auch jetzt lässt sich der Löffel bis zur gänzlichen Verflüchtigung derselben ohne Beschwerde zwischen den Fingern halten. Endlich bekleide man die schon mit Russ überzogene Fläche mit dem Kohlenabsatze eines Lichts, so dass das Wasser nicht mehr benetzt und einen convexen Meniskus bildet. Vergebens wird man versuchen, es zum Kochen zu bringen. Dabei wird der Löffel so heiss, dass man ihn nach kurzer Zeit nicht mehr mit der blossen Hand halten kann. Befinden sich nur wenige Tropfen in dem Löffel, so verdunsten sie sehr langsam und unter starker rotirender Bewegung.

Der Grund dieser Erscheinung ist einfach. Mit dem Aufhören der Adhäsion hat auch die innere Berührung zwischen der Gefässmasse und der Flüssigkeit aufgehört; daher verbreitet sich die Wärme in der Silbermasse des Löffels weiter, als sie von derselben in das Wasser übergeführt werden kann,

und die Wärme, welche nöthig wäre, um das Wasser kochend zu erhalten, wird abgeleitet.

Die in die Augen springende Aehnlichkeit der erwähnten Versuche mit dem Leidenfrostischen Phänomen veranlasste mich zu einer Wiederholung des letzteren.

Eine Silberschale wurde auf Kohlen zum Glühen erhitzt und kochendes Wasser hineingegossen. Es zeigte keine Adhäsion zu den Metallwänden und nahm die Gestalt eines convexen Meniskus an. Wiewohl es in grosser Bewegung war und heftig aufwallte, als würde es von dem glühenden Boden weggeschleudert, so fand doch kein eigentliches Kochen statt. Die Temperatur der Flüssigkeit schwankte um 5 Grad R., blieb aber stets wenigstens einen Grad unter dem Siedepunkte. Zuweilen bemerkte man in der Mitte ein Aufsteigen von Dampfblasen und dann stieg allemal die Quecksilbersäule.

Man setzte nach und nach so viel Wasser zu, dass, als endlich die Erscheinung aufhörte und die Flüssigkeit schnell in das heftigste Kochen überging, sich noch nahe $\frac{1}{4}$ Pfund darin befand.

Es ist schon öfters die Meinung aufgestellt worden, die niedrige Temperatur des Wassers in glühenden Gefässen rühre daher, weil es die glühenden Wärmestrahlen, eben so wie andere durchsichtigen Körper, göstentheils durchlasse. Nachdem es jedoch mit Indigo dunkelblau gefärbt worden war, verhielt es sich genau wie vorher. — Ueberhaupt kann der Strahlung in glühenden Silbergefässen nur ein geringer Einfluss beigemessen werden, denn sobald der Boden etwa einen Zoll weit mit Wasser bedeckt war, während die Seitenwände sich im glühenden Zustande befanden, stieg das Thermometer, dessen Kugel sich ausserhalb der Flüssigkeit befand, nicht über 60° R. In einer glühenden Platinschale dagegen stieg es über 100°.

Digitized by Google

Platingefässe sind zu dem Leidenfrostischen Versuche viel weniger geeignet als silberne. Man sieht deutlich, wie sie beim Einspritzen des Wassers den glühenden Zustand verlieren, und durch eine verhältnissmässig geringe Menge desselben werden sie so sehr abgekühlt, dass sie wieder benetzt werden können und das Wasser ins Kochen übergeht.

Während Wasser in einer glühenden Schale in rotirender Bewegung war, warf man nach einander Glasstücke, Platindrath, Kohle hinein, ohne dass dadurch irgend eine Veränderung hervorgebracht worden wäre. Matte und rauhe Oberflächen sind eben so wenig ein Hinderniss des Phänomens. Es wurde nicht verhindert, als man die Metallfläche mit einer dünnen Schicht erdiger Bestandtheile überzog. Es fand aber nicht mehr statt, sobald dieser Ueberzug eine messbare Dicke erhielt. — Der Boden eines hellrothglühenden hessischen Tiegels wurde durch wenige Tropfen Wassers so stark abgekühlt, dass es mit Schnelligkeit verkochte.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass weder eine glänzende, noch eine ebne Oberfläche, Bedingungen des Leidenfrostischen Phänomens sind, sondern ein Gefäss, das die Wärme gut leitet, und folglich nicht leicht aus dem glühenden Zustande gebracht werden kann.

Es sind zwei Ursachen möglich, warum zwischen dem glühenden Metalle und der Flüssigkeit keine merkbare Anziehung statt findet. Entweder nämlich, weil durch Erhitzen die Adhäsion der Körper geschwächt wird, so wie ja überhaupt bei sehr hohen Temperaturen die wechselseitige Anziehung ungleichartiger Stoffe abnimmt; oder zweitens, weil erhitzte Körper die Eigenschaft gewinnen, sich gegenseitig abzustossen. Für letzteren Grund könnte der Umstand sprechen, dass ein Wassertropfen von der erhitzten Seite eines Metalldrathes nach der kältern hinläuft; eine Thatsache,

Digitized by Google

die sich übrigens eben so einfach aus einer Verminderung der Anziehung an dem heissen Theile des Draths, während sie an den kälteren Stellen nicht verringert wurde, erklären lässt. Fresnel hat schon vor längerer Zeit auf diese Erklärung hingewiesen, und neuerdings hat Muncke gezeigt, dass sich bis jetzt keine mathematische Formel für dieselbe herleiten lässt.

Eine wichtigere Stütze für die Ansicht der Abstossung scheint die Beobachtung Perkins zu seyn, dass Wasser und Wasserdampf nicht durch enge Oeffnungen in glühenden Metallflächen gepresst werden können (Siehe *Pogg. Ann. XII. S.* 316). Diese Beobachtung musste also vor allen Dingen durch wiederholte Versuche berichtigt werden.

Zu dem Ende wurde ein Flintenlauf LO, dem man eine geneigte Lage gegeben hatte, an der Seite des Zündlochs O bis zum Hellrothglühen erhitzt. In dem unteren Theile befand sich Wasser, welches, sobald das obere Ende glühte, bis zum Sieden erhitzt wurde. Der Dampf entwich durch das Zündloch, ohne dass das Wasser sich in der Glasröhre a b bedeutend hob; erst als man die Hitze unter dem Wasser verstärkt hatte und die Dampfentwicklung im Verhältnisse zu der Weite des Zündlochs zu gross geworden war, wurde das Wasser aus der Oeffnung bei a herausgetrieben. Zu dem Wasserdampfe zeigt demnach das glühende Eisen keine Repulsivkraft.

Der Flintenlauf wurde nunmehr herumgedreht, so dass das zuvor zum Kochen erhitzte Wasser bis zu der glühenden Stelle hintreten musste. Der Dampf strömte mit grosser Gewalt aus der offnen und jetzt oberen Seite der Röhre. Aus dem Zündloche dagegen drang nur sehr wenig hervor und mit einer ungleich geringeren Spannung. In so fern bestätigt sich also Perkin's Beobachtung vollkommen. Aber unrichtig sind

Digitized by Google

die Schlüsse, welche er daraus zog und welche nur eine Vorliebe zum Wunderbaren ihm eingeben konnte; denn bei unbefangener Beobachtung würde ihm die wahre Ursache der Erscheinung nicht entgangen seyn.

A

B

Man denke sich eine eiserne Röhre AB in senkrechter Lage. Ihr unteres durchbohrtes Ende werde glühend gemacht, sodann von Oben Wasser eingegossen. Sogleich wird sich am Boden der Röhre eine sehr grosse Menge Dampf entwickeln, vermöge seiner bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke 1700 mal grösseren spec. Leichtigkeit sich über die Oberfläche des Wassers zu erheben suchen und folglich dieses beständig von der engen Oeffnung bei B wegschleudern. Diese Wirkung des Dampfes kann nur durch einen Druck von oben aufgehoben werden, welcher stark genug ist, das Sieden zu verhindern (wie in Perkin's Generator, nachdem die Hitze nachgelassen hatte und dem Wasser keine hinlängliche Wärmemenge mehr zuströmte) oder unter welchem die Temperatur der Flüssigkeit sich hinreichend erheben kann, um eine einzige Dampfmasse zu bilden. Dann erst vermag der Dampf unten und oben mit gleicher Gewalt auszuströmen.

Es ist also nicht der geringste Grund vorhanden, der die Annahme einer Abstossung rechtfertigen und Veranlassung geben könnte, sie der mit den gewöhnlichsten Naturgesetzen übereinstimmenden Ansicht vorzuziehen, dass die benetzende Kraft flüssiger zu festen Körpern durch Temperaturerhöhung vermindert werde.

Jetzt bleibt nur noch zu untersuchen übrig, warum auf glühenden Metallflächen die Temperatur des Wassers nicht bis zum Sieden gesteigert werden kann. Der Aufschluss, welchen die früher erwähnten Versuche hierüber geben, scheint

Digitized by Google

mir jedoch befriedigend genug, um von dem Leidenfrostischen Phänomen nachfolgende Erklärung geben zu dürfen:

Ein Körper wird von einem andern um so leichter erwärmt, in je vollkommnerer Berührung sich beide befinden. Z. B. die Wärme geht aus der Masse einer Silberschale leicht in darin befindliches Wasser über, weil das Silber vom Wasser benetzt wird und dadurch eine sehr innige Berührung zwischen beiden entsteht.

Glühendes Silber wird nicht mehr vom Wasser benetzt; folglich findet in letzterem Falle zwischen beiden keine so innige Berührung mehr statt; der Abstand ihrer einzelnen Theilchen ist grösser geworden und der Uebergang der Wärme von dem einen zum anderen wird erschwert. Da nun die Wärme nicht mehr mit derselben Schnelligkeit in das Wasser eindringen kann, als sie sich in der Silbermasse selbst verbreitet, so kommt es, dass das Metall unerachtet der Nähe der kälteren Flüssigkeit in dem glühenden Zustande so lange verharrt, als die Wärmemenge, welche es derselben in jedem Zeittheilchen abgeben muss, nicht bedeutender wird als diejenige, welche es seinerseits von den brennenden Kohlen empfängt.

Ueber die Darstellung von künstlich krystallisirten kohlensaurem Kalk und über zwei Verbindungen dieses Salzes mit Wasser;

von

Pelouze.

Daniel hat beobachtet (*Annales de Chim. et de Ph. X.*), dass, wenn man eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser sich selbst überlässt, sich in derselben nach einigen Monaten

Digitized by Google

Krystalle von kohlensaurem Kalk in sehr spitzen Rhomboedern absetzen, und dass die Flüssigkeit ihre zuckrigen Eigenschaften verliert und anstatt des Zuckers eine schleimige Materie enthielt, welche durch Alkohol, durch Bleiessig und Zinnsalz niedergeschlagen wird. Daniel hat aus seinen Versuchen den Schluss gezogen, dass der Zucker durch die langsame Wirkung des Kalks sich in Schleim verwandle.

Später hat Becquerel mit Hülfe der Electricität die nämlichen Krystalle erhalten; er stellte seine Versuche mit einer wie ein U gebogenen Glasröhre an, in welcher er eine Auflösung von 16 Zucker, 1 Kalk und 100 Th. Wasser brachte. Durch eine Art Stopfen von Baumwolle wurde die Flüssigkeit, welche in den beiden Schenkeln der Röhre enthalten war, auf dem Boden der Röhre in zwei Hälften getheilt, in welche man alsdann in eine jede einen Platindrath brachte, die mit den beiden Polen einer schwachen galvanischen Säule in Verbindung standen. Die offnen Enden der Röhre wurden durch einen Kitt verschlossen. Nach 6—8 Tagen sieht man in dem Schenkel der Röhre, mit welchem der positive Pol in Verbindung steht, sich kleine Krystalle von kohlensaurem Kalke absetzen.

Becquerel hat ferner gefunden, dass die Krystalle, welche auf die eben beschriebene Art entstehen, identisch mit denjenigen sind, welche sich bilden, wenn man die Auflösung von Kalk in Zuckerwasser der Luft aussetzt. Sie zersetzen sich nach und nach in Wasser, zerfallen an der Luft, sie enthalten Krystallwasser und gehören, was die Form betrifft, dem Arragonit an.

Bei den Versuchen Becquerl's, die ohne Zutritt der Luft angestellt sind, kann die Bildung der Kohlensäure nur aus einer Zersetzung des Zuckers erklärt werden.

Begierig zu erfahren, ob der Vorgang der nämliche ist

Digitized by Google

wenn man eine Auflösung von Kalk in Zuckerwasser der Luft aussetzt, indem in jedem Fall das Resultat den Zuckerfabrikant interessiren muss, habe ich die in dieser Notiz niedergelegten Versuche angestellt. Sie beweisen 1) dass die Kohlensäure, welche sich hier mit dem Kalk verbindet, von der atmosphärischen Luft geliefert wird; 2) dass, nachdem die Bildung des kohlensauren Kalks beendigt ist, man den Zucker unverändert in der Auflösung wieder findet, und dass er sich erst dann zu zersetzen anfängt, wenn die Flüssigkeit kalkfrei geworden ist; 3) dass zwei Verbindungen von kohlensaurem Kalk mit Krystallwasser existiren, von denen die eine 5, die andere 3 Atome Wasser enthält.

Eine Auflösung von 1 Th. ätzendem Kalk, 3 Th. Zucker und 6 Th. Wasser, welche den 18. Nov. gemacht wurde, bedeckte sich, in einem offenen Gefässe der Luft ausgesetzt, nach etwa 48 Stunden mit sehr kleinen Krystallen von kohlensaurem Kalk, deren Menge und Volumen sich während 14 Tagen bedeutend vermehrten. Den 6. Januar enthielt die Auflösung keinen ätzenden Kalk mehr, sondern nur eine Spur von kohlensaurem, ohne Zweifel nur durch etwas Kohlensäure in Auflösung gehalten, denn nachdem sie zum Sieden erhitzt war, brachte kleesaures Ammoniak kaum eine sichtbare Trübung hervor.

Diese Auflösung besass keine Wirkung auf die Pflanzenfarben, sie enthielt mithin weder Kalk noch freie Essigsäure. Weingeist und Bleiessig bildeten darin keine Niederschläge. Schwefelsäure damit erhitzt entband keinen Essiggeruch, mit einem Wort, ihr Geschmack und ihre Eigenschaften waren in nichts von einer andern Auflösung von Zucker in einer gleichen Menge Wassers verschieden.

Ein Theil derselben Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, welche in einem verschlossenen Glase, und ein anderer Theil, welcher, mit einer Schicht Oel bedeckt, aufbewahrt wor-

Digitized by Google

den, und ein dritter Theil, welcher in einer Flasche enthalten war, die vermittelst einer gekrümmten Röhre mit der Quecksilberwanne in Verbindung stand, erlitt nicht die geringste Veränderung. Die Flüssigkeit ist vollkommen klar geblieben.

Eine andere Flasche, welche dasselbe Gemenge enthielt, wurde nach Verlauf von 2 Monaten geöffnet, die Flüssigkeit in einem weiten Gefässe der Luft ausgesetzt, liess nach 48 Stunden Krystalle von krystallisirtem wasserhaltigen kohlensaurem Kalk fallen.

Ein Zuckerwasser, in welchem sich auf die beschriebene Art kohlensaurer Kalk gebildet hatte, diente nun mehrmals, um neue Krystallisationen zu erhalten, indem man sie nach jedem Versuch mit frischen Quantitäten Kalk kochen liess; sie lässt sich in der That, so oft man will, dazu gebrauchen, indem der darin enthaltene Zucker nicht die geringste Zersetzung dabei erleidet.

Der Vorgang bei der Bildung des krystallisirten kohlensauren Kalks ist vollkommen der nämliche, als wie die Bildung des kohlensauren Bleies in der Bleiweisfabrik zu Chlichy. Wenn die Abscheidung des Kalks durch die Kohlensäure der Luft nur dann aufhört, wenn keine mehr darin enthalten ist, so rührt dies daher, weil hierbei nicht, wie bei der Niederschlagung des Bleis, eine Säure, nämlich Essigsäure, vorhanden ist, deren Verwandtschaft die Einwirkung der Kohlensäure im Gleichgewichte hält, bei der letzteren Operation wird das basische esssigsaure Bleioxyd nur zum Theil zersetzt, während das übrige Bleioxyd mit der Essigsäure als neutrales aufgelöst bleibt; wenn man auch die Verbindung des Kalks mit Zucker als eine salzartige betrachten will, so ist nichts desto weniger gewiss, dass, sobald der Kalk niedergeschlagen ist, der Zucker wieder in die Klasse der neutralen organischen Substanzen zurückkehrt,

16 *

Digitized by Google

Um noch auf eine bestimmtere Weise darzuthun, dass die Kohlensäure lediglich aus der atmosphärischen Luft und nicht von dem Zucker herrührt, habe ich in eine graduirte Glasröhre ein Gemenge von 3 Vol. atmosph. Luft und 1 Vol. Kohlensäure und alsdann einen Ueberschuss einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser gebracht. Nach einigen Tagen wurde das Luftvolumen nicht weiter verändert und der absorbirte Theil war genau der Quantität Kohlensäure gleich, die man hineingebracht hatte. Man sammelte vorsichtig die gebildeten Krystalle von kohlensaurem Kalk, sie wurden abgewaschen und getrocknet.

Das Gewicht derselben gab genau dieselbe Quantität Kohlensäure an, die von der Flüssigkeit absorbirt worden war. Daraus geht hervor, dass diese Eigenschaft des Zuckers lediglich darauf beruht, dass er eine grosse Quantität Kalk in Auflösung nehmen kann, dass die neu entstehende Verbindung durch Kohlensäure zersetzbar ist, und dass diese Zersetzung sehr langsam vor sich geht, wodurch allein das Wachsen der Krystalle bedingt wird.

Der kohlensaure Kalk, welcher sich langsam in einer wässrigen Flüssigkeit bildet, setzt sich darin in Verbindung mit Krystallwasser ab. Was auch an dieser Erklärung in Hinsicht auf den Wassergehalt des Salzes seyn mag, so wie es hier erhalten wird, enthält es stets 5 Atome Wasser.

Man kann das Verhältniss des Wassers, Zuckers und Kalks vielfach verändern und immer schöne Krystallisationen erhalten, sie schienen sich aber um so leichter zu bilden, je niedriger die Temperatur war; bei 30° C. erhält man keine wasserhaltigen Krystalle mehr, was auch leicht aus den Eigenschaften dieses Salzes vorauszusehen ist.

Es ist weiss und in sehr spitzen Rhomboedern krystallisirt, ohne Geschmack, unauflöslich in Wasser, sein spec. Ge-

Digitized by Google

wicht ist 1,783 bei 10°, während das spec. Gewicht des rückbleibenden kohlensauren Kalks 2,3 bis 2,8 ist.

Wenn es einer Temperatur von 28 bis 30° C. ausgesetzt wird, so giebt es sein Krystallwasser ab und wird breiartig. Bei einer Temperatur unter 20° wird es weder im Wasser noch in der Luft verändert. Man kann deshalb bei der Darstellung dieses Salzes die Krystalle, ohne Gefahr sie zu zerstören, mit Wasser von der zuckrigen Flüssigkeit durch Waschen befreien, vorausgesetzt, dass man es unter 20° abgekühlt hat.

Bei 100° C. erhitzt verlieren die Krystalle 47,08 p. C. Wasser, welches 5 Atomen entspricht. Es ist ausserdem aus gleichen Atomen Kohlensäure und Kalk zusammengesetzt, denn es entweicht erst bei dunkler Rothglühhitze Kohlensäure und im wasserfreien Zustande braucht es zu seiner Auflösung dieselbe Menge Kohlensäure als wie der reine weisse Marmor, und beide Auflösungen bedürfen, um niedergeschlagen zu werden, dieselben Quantitäten kleesaures Ammoniak.

Die Wirkung des Wassers auf das krystallisirte Salz ist sehr merkwürdig, es entzieht ihm bei 30° alles Krystallwasser aufs vollständigste. Die Einwirkung ist sehr bemerkbar, wenn man die Krystalle mit etwas warmen Wasser übergiesst, sie zerfallen sogleich zu einem sehr zarten Pulver, welches in allem der Kreide vollkommen ähnlich ist.

Die Erscheinung, welche der Alkohol darbietet, ist vielleicht noch sonderbarer. Diese Flüssigkeit giebt den Krystallen in kochendem und concentrirtem Zustande ein mattes Ansehn, aber ihre Form wird dadurch nicht geändert. Wenn man sie auf einem Filter abtropfen und bei einer niederen Temperatur bei 5 — 10° trocknen lässt, und sie alsdann untersucht, so findet man, dass sie noch 34,8 p. C. Wasser, das heisst noch 3 Atome Wasser enthalten.

Der verdünnte Weingeist entzieht aber den wasserhaltigen

Digitized by Google

Krystallen alles Wasser, allein die Einwirkung ist bei weitem langsamer als bei reinem Wasser.

Es ist merkwürdig, dass ein Körper, welcher sich so begierig mit Wasser verbindet, wie der Alkohol, diesen Krystallen, welche schon bei 30° ihr Wasser verlieren, es ihnen selbst bei seinem Siedepunkte bei 78 — 80° nicht entzieht, und dass die Krystalle es bei dieser Temperatur nicht abgeben. Dieses Resultat brachte mich anfänglich auf die Vermuthung, dass der kohlensaure Kalk mit 3 At. Wasser beständiger seyn müsse, als das Salz mit 5 At., dies ist aber nicht der Fall. Es verwittert sehr schnell, und nur bei einer sehr niedern Temperatur und bei allem Luftabschluss gelingt es, sie aufzubewahren.

Der Aether hat auf das krystallisirte Salz eine mit dem Alkohol keineswegs ähnliche Wirkung. Bei etwa 30° verliert es sein Krystallwasser gerade wie an der Luft oder wie im warmen Wasser.

Auflösungen von Kalk in Gummi-, Stärke- oder Milchzukkerwasser, der Luft ausgesetzt, lieferten mir stets nach einigen Tagen Krystalle von derselben Form und der nämlichen Zusammensetzung wie die beschriebenen; aber man erhielt sie leichter und in grösserer Menge, wenn Rohrzucker dazu angewandt wird.

Wenn man anstatt des Kalks Baryt oder Strontian nimmt, so erzeugt sich nichts Analoges. Diese Erden schlagen sich mit Kohlensäure verbunden als ein wasserfreies Pulver nieder. In der Hoffnung Doppelsalze zu erhalten, habe ich in Zuckerwasser Mischungen von Kalk, Baryt und Strontian aufgelöst, allein ohne dass der Erfolg der Erwartung entsprach.

Es geht aus den hier beschriebenen Thatsachen hervor, dass der Kalk auf den Zucker keine zersetzende Wirkung besitzt, und dass, wenn durch die Zeit veränderter Rohrzucker

Digitized by Google

zuweilen kohlensauren Kalk enthalte, die Kohlensäure allein von der Luft geliefert worden ist *).

Darstellung des Inulin.

Das Inulin ist bekanntlich eine Stärkeart, welche von V. Rose in der Alantwurzel zuerst entdeckt worden ist. Da man diese Substanz auch in den Wurzelknollen der Dahlien gefunden hat, so hat man sie auch Dahlin genannt.

Es ist ganz wahrscheinlich, dass man von dieser Stärke schon einen nützlichen Gebrauch gemacht haben würde, wenn die Darstellung derselben nach den bekannt gewordenen Vorschriften nicht zu umständlich und kostspielig wäre.

Ich habe gefunden, dass man sich das Inulin sehr leicht und in grosser Menge aus den Wurzelknollen der sogenannten Georginen verschaffen kann, wenn man sie ganz so behandelt wie man bei der Darstellung der Kartoffelstärke verfährt.

*) Die obigen Versuche haben sich bei einer Wiederholung vollkommen bestätigt. Die Bildung der Krystalle geht eben so leicht als schön vor sich. Wir haben bei dieser Gelegenheit die nach der Methode von Zoega erzeugten Krystalle von kohlensaurem Kalk mit den hier beschriebenen verglichen, es zeigte sich aber, dass die ersteren kein Wasser enthielten und in der Form mit dem gewöhnlichen Kalkspath identisch waren. Diese Methode besteht darin, dass man einen leinenen Beutel voll Kalkhydrat in ein grosses Gefäss mit ätzender Kalilauge hängt. Auf dem Boden desselben bilden sich sehr bald ganz durchsichtige Rhomboeder, die nach und nach grösser werden. Baryt und Strontian liefern auf dieselbe Art durchsichtige Krystalle von kohlensaurem Baryt und Strontian.

d. Red.

Digitized by Google

Man zerreibt die Wurzeln zu einem Brei, wirft diesen auf ein feines Haarsieb und giesst nun in einem dünnen Strahl so lange Wasser darauf, bis dieses noch milchigt abfliesst.

Aus der milchähnlichen Flüssigkeit setzt sich das Inulin in Gestalt eines unendlich feinen blendend weissen Pulvers ab. Auf dem Boden des Gefässes bildet es einen festen Brei, von welchem man das darüberstehende Wasser mit Leichtigkeit abgiessen kann. Dieser Brei wird mit Wasser aufgerührt und so lange ausgewaschen, bis das Wasser des letzten Aufgusses ganz klar über den Absatz steht.

Es gelingt nicht, das Inulin auf einem Filter auszuwaschen, weil es vermöge seiner ausserordentlichen Feinheit die Poren desselben verstopft.

Zuweilen setzt sich das aus den Wurzeln frisch ausgewaschene Inulin aus der Flüssigkeit nur schwierig ab, in diesem Fall erhitzt man die ganze Flüssigkeit zum Sieden, schäumt das gerinnende vegetabilische Eiweiss ab und lässt es erkalten. Es schlägt sich aus der heissen Flüssigkeit nach einigen Tagen als ein dicker weisser Brei nieder, der alsdann mit Leichtigkeit ausgewaschen werden kann.

Es ist bei der Darstellung dieser Stärke im Grossen von Wichtigkeit, dass man durch Versuche ausmittelt, in welchem Alter die Knollen das meiste Inulin liefern, denn ich habe in dieser Hinsicht einen sehr grossen Unterschied bemerkt. Von manchen Knollen erhielt man die Hälfte des Gewichts feuchtes Inulin, von andern wurde hingegen nicht das Geringste erhalten, auch dann nicht, wenn man den zerriebenen Brei auskochte.

Das ganz reine Inulin trocknet zu einer brüchigen durchscheinenden Masse aus, die im Wasser etwas aufquillt und wieder undurchsichtig und blendend weiss wird.

Da die Georginen bei dem Anbau im Grossen überall fortkommen und einen sehr reichen Ertrag liefern, so ist es nicht

Digitized by Google

unwahrscheinlich, dass die Landwirthschaft daraus Vortheil zieht, um einen ganz reinen fuselfreien Weingeist zu gewinnen.

Wie man weiss, lässt sich das Inulin durch Hefen ohne weiteres in die geistige Gährung bringen.

Bei gelindem Erhitzen schmilzt es nach Braconnot und wird in eine Art sehr leicht löslichen Zucker verwandelt.

J. L.

Stahl.

Herr Wolf, ein durch seine unermüdliche Thätigkeit, so wie durch seine Kenntnisse ausgezeichneter Fabrikant in Schweinfurt, hat durch Verbindung von Nickel mit Eisen und Stahl vollkommen geschmeidige Legirungen erhalten, welche durch Behandlung auf bekannte Art die schönsten Damascirungen annehmen.

Sein Nickelstahl, von welchem wir Proben in Händen haben, besitzt das Ansehen und die Eigenschaften des ächten Damascener Stahls. Das vom Herrn Wolf dargestellte Nickeleisen nimmt ebenfalls herrliche Damascirung an und eignet sich vorzüglich zu feinen Schlosserarbeiten, Flintenläufen u. s. w., denen es eine seltene Schönheit giebt.

Wir sind überzeugt, dass diese so nützliche Anwendung des Nickels das allgemeine Interesse in Anspruch nehmen wird.

J. L.

Digitized by Google

Zweite Abtheilung.
Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Ueber Mate oder Paraguay-Thee;

von

J. Virey *).

Diese Pflanze, *Ilex paraguaiensis A. de St. Hilaire* **), wächst in verschiedenen Gegenden Südamerikas, namentlich in Paraguay und im Innern Brasiliens. Man nennt sie dort *Yerva mate.* Der Paraguay-Thee wird besonders von Paraguay und Uruguay ausgeführt, wo die Pflanze in den Wäldern und an den Ufern der Flüsse wild wächst. Sie wächst strauchartig fast zur Höhe eines Orangenbaums, hat entgegengesetzte, glänzende, länglichte und gezähnte Blätter mit (vieltheiligen d. Red.) achselständigen Blumenstielen. Die Blumen haben ganz den Charakter der Gattung Ilex. Sie sind vierblättrig, stehen doldenförmig, haben 4 Staubfäden, dem Pistill und Ovarium folgt eine rothe Beere, welche die Samen enthält. Zum Einsammeln der Blätter wählt man gewöhnlich 2 bis 3jährige Pflanzen, oder solche, deren Stamm schon einen Zoll im Durchmesser hat. Diese elliptischen, etwas keil- (oder spatelförmigen d. Red.) Blätter können 3 — 4 Zoll lang werden; sie müssen schön grün und nicht welk seyn; man reinigt sie von holzigen und harten Blattstielen. Beim Trocknen werden sie zerbrechlich; man findet sie daher gewöhnlich nicht ganz, und glaubt, dass die Eingebornen sie zerkleinerten, um die Mutterpflanze dadurch ei-

*) Journal de Pharmacie XVIII. 137.

**) Mus d'hist. naturelle VIII. 351.

Digitized by Google

ner nähern Kenntniss zu entziehen. Uebrigens sind sie in diesem Zustande zur Bereitung eines schnellen Theeaufgusses sehr geeignet.

Der Mate-Thee wird auf folgende Weise zubereitet. Einen langen cylinderförmig gebauten, *Barbaqua* genannten Ofen, erhitzt man durch Brennen der trocknen Zweige des Strauchs, die man zuvor entblättert hat. Wenn der Ofen warm ist, werden auf hineingestellte dünne Hürden die Blätter darin getrocknet, so dass sie von einander getrennt liegen. Ein Arbeiter, *Quayno* genannt, ist mit dem Zurichten der Blätter zum Trocknen beauftragt; er muss ohngefähr 25 Pfund des Tages zubereiten. Die Masse häuft sich hinlänglich an, so dass endlich Neger damit beauftragt werden, die trocknen Blätter in baumwollene Säcke von merklichem Umfange einzuballiren.

Die Portugiesen lernten bei ihren Eroberungen von den Eingebornen den Gebrauch und die Zubereitung dieser Art Thee kennen, und gewannen dem Getränk Geschmack ab. Es verursacht leichte und angenehme Aufregung, selbst Trunkenheit. Die Creolen und auch die Mestizen sind von den Einwohnern Paraguays, aber mit Unrecht, angeklagt worden, die Eingebornen durch die übermässig angestrengten Arbeiten ausgerottet zu haben, welche sie ihnen bei der Zubereitung dieses Thees auferlegten.

Der Mate wird ungemein häufig gebraucht in Paraguay, la Plata, Peru, Quito und den umliegenden Gegenden; man sieht hier fast immer den Theetopf auf dem Feuer, um den Ankommenden diesen Thee anzubieten. Man setzt auch Zukker und etwas Limonensaft hinzu; auf dieselben Blätter giesst man zu wiederholten Malen Wasser auf. Wan gewinnt jährlich 200000 Arroben (5000000 Pfund à 12 Unzen) Paraguay-Thee; Chili liefert dazu 110 Arroben, Lima, Quito und Buenos-Ayres liefern den übrigen Theil.

Digitized by Google

Die Südamerikaner schreiben diesem Kraute, welches die Spanier *Yerva de palos* und die wilden Stämme *Caa-Cuys* oder *Caa-mini* und *Caa-guazu* nennen, die wunderbarsten Eigenschaften zu. Beim mässigen Gebrauch befindet man sich aufgeregt und sehr munter, wenn man aber zu viel zu sich nimmt, so entsteht eine Art Trunkenheit und ein Zittern, fast wie nach zu starkem Genuss spirituöser Getränke. Indess wird der Mate-Thee leidenschaftlich geliebt.

Opium bringt die entgegengesetzten Wirkungen hervor, und dient gegen die nachtheiligen Folgen des übermässigen Gebrauchs, welchen die Creolen vom Mate machen (*Wilcocke's History of Buenos-Ayres* 494) *).

Uebrigens ist *Ilex Paraguaiensis* nicht die einzige Art, deren Blätter zum Mate-Thee dienen, denn Martius hat ebenfalls *Ilex Gongonha*, eine benachbarte Species, angeführt, deren Blätter dieselben Kräfte besitzen. Auch ist bekannt, dass die Blätter anderer Ilex-Arten zu theeförmigen, mehr oder weniger reizenden und berauschenden Getränken dienen,

*) Der Paraguay-Thee, wie wir solchen vor einigen Jahren durch die Güte des Herrn v. Bergen in Hamburg erhielten, ist ein schmutzig hellgrünlich und gelblichgrünlich grobes Pulver, so dass man selten einzelne Blattstückchen darin bemerkt, die noch einige Quadratlinien gross wären. Dieses Pulver ist mit einer Menge zerbrochener Stiele und Stengelstücken versehen, die eine Linie bis ¼ Zoll im Durchmesser haben und 2 Linien bis 1 Zoll und darüber lang sind. 3 Unzen Paraguay-Thee gaben durch ein Pferdepulversieb 8½ Drachmen grobes Pulver. Der Rest durch ein feines Speciessieb geschlagen, lieferte 8½ Drachmen Blattstückchen und 7 Drachmen Stengel- und Stielreste. Der Geruch und Geschmack des Paraguay-Thees ist eigenthümlich, jedoch dem chinesischen Thee, besonders den schlechtern Sorten *Congo* und *Bohea* etwas ähnlich. Vergl. *Geiger's Handb. II.* 459. Br.

Digitized by Google

wie z. B. *Ilex vomitoria*, oder die wahre *Cassine* der Wilden von Florida, welche Betäubung und Eckel bewirkt, und sie bei ihren sonst kanibalischen Festen in Wuth und Wahnsinn versetzt. In Mexiko braucht man bekanntlich auch die Blätter von *Psoralea glandulosa* als Thee, und in Neu-Granada oder Columbien die von *Alstonia theaeformis Mutis*, die den chinesischen Thee gleichen soll. (Vergl. auch über die verschiedenen Theepflanzen *Journal de Pharmacie I.* 70. *III.* 135). Einen interessanten Artikel über den Paraguay-Thee findet man von Faldermann bearbeitet im IV Bande des *Seminario de Buenos-Ayres d'Azzara* 394. 403.

Die Zimmtgärten bei Colombo auf Ceylon.

Die weltberühmten Zimmtgärten auf Ceylon nehmen über 17000 Acres an der Küste ein, die grössesten liegen in der Nähe von Colombo. Der Zimmtbaum gedeihet am besten in einem magern Sandboden und einer feuchten Atmosphäre. Wildwachsend erreicht er in den Wäldern den Umfang eines grossen Apfelbaums, aber in den Gärten lässt man ihn nicht höher als 10 — 12 Fuss werden, und jeder Stamm steht einzeln. Das Blatt ähnelt in der Gestalt dem Lorbeerblatte, ist aber nicht so dunkelgrün; wenn es hervorschiesst, ist es roth und es nimmt dann allmälig die grüne Färbung an. Zur Blüthezeit sollen die Gärten ganz weiss aussehen. Madame Heber erzählt in ihrem Tagebuche einer Reise auf Ceylon: Nachdem ich so viel von den von der Insel herwehenden würzigen Zephyrs gehört hatte, fand ich mich sehr getäuscht, als ich auf der Farth durch die Gärten gar keinen Zimmtgeruch bemerkte. Es wächst jedoch unter den Bäumen eine sehr duftende Blume, deren Geruch wir erst den Zimmtbäumen zuschrieben. Wenn man indess von diesen letzten ein Blatt

Digitized by Google

oder einen Zweig abreisst, so bemerkt man den würzigen Duft sehr stark; allein zu meiner Verwunderung hörte ich, dass die Blüthe gar nicht rieche. Da der Zimmt den einzigen wichtigen Ausfuhrartikel Ceylons bildet, so steht der Zimmtbaum unter dem Schutze der Gesetze. Nach dem alten holländischen Rechte wurde dem die Hand abgehauen, der einen Zweig abhieb. Gegenwärtig wird dieses Vergehen durch eine Geldstrafe gebüsst. Die Umgegend von Colombo ist dem Zimmtbau vorzüglich günstig, da sie sehr geschützt liegt und eine vorzüglich gleichartige Temperatur geniesst, und da häufig Regen fallen, so kann der Boden nie ausdörren, obwohl es selten vorkömmt, dass es einen ganzen Tag in einem fort stark regnet. (Vergl. *v. Froriep's Notizen XXXI.* 26).

Ein Beitrag zur Pflanzen-Uhr.

Bartonia nuda und *ornata*, zwei sehr schöne Pflanzen aus der Familie der Loaseen, welche in Ober-Louisiana an den Ufern des Missuri wild wachsen, zeichnen sich nach den Beobachtungen des Dr. James besonders dadurch aus, dass sie ihre grossen und schönen Blumen gegen Abend mehrere Tage hinter einander regelmässig ausbreiten; des Morgens sind die schmalen Blumenblätter in die blumenblattartigen Nectarien geschlossen und bilden einen Zoll langen Kegel, so bleiben sie bei schönem Wetter bis Sonnen-Niedergang, wo sie sich allmälig ausbreiten. Ist das Wetter trüb, der Himmel wolkig, die Luft feucht, so erwachen sie früher aus ihrem Schlummer, manchmal gleich nach Mittag.

Man sieht, dass die Bartonien zu jenen Gewächsen gehören, die man auch *Plantae meteoricae* genannt hat, sie kommen hierin mit gewissen Arten von *Cactus*, *Mesembryanthemum*, *Oenothera* u. s. w. überein.

Digitized by Google

Percival gedenkt zweier in Ceylon einheimischer Pflanzen, die hier ebenfalls eine Stelle verdienen, die erste nennt er *Majupumeran*, ohne irgend etwas zu ihrer näheren Bestimmung anzugeben. Er sagt nur, es sey ein Baum der *Olea europaea* ähnlich. In der Nacht habe er ein frisches blühendes Ansehen; kaum steige aber die Sonne am Horizont herauf, so sinken seine Aeste zusammen und erheben sich nie wieder vor Untergang der Sonne. Deshalb sey er bei den nordischen Dichtern die verwandelte *Daphne*, welche die Umarmungen des Apollo (der Sonne) floh.

Die zweite Pflanze, *Sindricmal* genannt, ersetzt den Eingebornen einigermassen die Uhren; sie bleibt nämlich von 4 Uhr Abends bis 4 Uhr Morgens stets geöffnet, die übrigen Stunden hingegen dauernd fort geschlossen. Bei trübem Wetter dient diese Blume, in die Gärten versetzt, den Candyern wirklich zur Kunde der Annäherung des Morgens.

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Ueber die Wirkung des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes auf den thierischen Organismus.

Herr Professor Mayer in Bonn hat eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des obengenannten Wismuthpräparates auf den thierischen Organismus angestellt *). Aus Orfila's Versuchen ergiebt sich, dass das basisch-salpetersaure

*) Journal der prakt. Heilkunde von Hufeland und Osann. 1831. 10. Stück. 65.

Wismuthoxyd in Gaben von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Drachmen Hunden beigebracht, eine Entzündung des Magens bewirkt, dieses Eingeweide zerfresse, und dass es zugleich auf die Lungen einwirke. Es scheint keinem Zweifel zu unterliegen, dass das Nervensystem sympathisch gereizt die Hauptursache des Todes sey.

Professor Mayer stellte Versuche an Hunden, Katzen und Kaninchen an, und zieht aus seinen Beobachtungen folgendes:

Die Wirkungen des Wismuths auf die thierische Oekonomie gehen zunächst auf den Magen und Darmkanal. Im geringern Grade bei der Einwirkung von einer halben Drachma, in einem Zeitraum von mehren Stunden gegeben, findet bei pflanzenfressenden Thieren, Kaninchen, keine bedeutende Affection Statt; bei fleischfressenden Thieren aber, namentlich bei Katzen, zeigt sich eine bedeutende Affection des Unterleibs. Dr. Leo verordnete 3 Gran Wismuth alle 2—3 Stunden, also in 24 Stunden eine halbe Drachma. Odier gab den Wismuth zu 12 Gran *pro Dosi*; doch sah er auch schon bedeutende nachtheilige Folgen dieses Mittels.

Wird mit der Gabe bis zu einer Drachme gestiegen, welche das Thier auf einmal oder allmälig im Zeitraum von drei Tagen erhielt, so zeigen sich während dem Leben des Thiers bei Carnivoren Erbrechen und Durchfall, Schmerzen im Unterleib, beschleunigte und beschwerliche Respiration, Unregelmässigkeit und Ausbleiben des Herzschlags, Lähmung der hintern Extremitäten und der Tod nach kurzen Convulsionen, bei der vollen Gabe auf einmal schon nach 6 Stunden eintretend.

Nach dem Tode finden wir eine über die ganze innere Oberfläche des Magens und Darmkanals bis zum After verbreitete gallenartige Erweiterung der Schleimhaut die-

Digitized by Google

ser Organe, welche im höheren Grade mit Röthung und Blutausschwitzung verbunden ist.

Bei einem längern fortgesetzten Gebrauch des Wismuths bemerkt man einen krätzähnlichen Ausschlag über den ganzen Körper, grosse Abmagerung und Blutmangel in allen Organen, so wie eine Beschaffenheit der Eingeweide der Brust und des Unterleibes, so wie auch des Gehirns, als wären diese Organe längere Zeit in Essig eingeweicht gelegen. Nicht minder bedeutend ist, dass man in der Milz und in den Lungen, besonders in der dem Magen näher liegenden linken Lunge, eben solche Blutausschwitzungen in hohem Grade antrifft, welche durch Austreten eines schwarzen sogleich coagulirenden Blutes entstehen. Daraus lassen sich die Respirationsbeschwerden der Thiere, welche Wismuth bekommen, erklären. In den Höhlen des Herzens findet man schwarzes coagulirtes Blut, dessen Coagulation nicht nur während des Lebens, sondern mehre Stunden vor dem Tode Statt hatte, wie sich dieses aus der Bildung der sich vorfindenden weissen polypösen Blutconcremente ergiebt.

Die Lähmung der hintern Extremitäten, welche man fast ohne Ausnahme beobachtet, und die Convulsionen, welche das Thier kurz vor dem Tode erleidet, beweisen zwar eine Affection des Nervensystems, allein daraus möchte sich nicht der Schluss ziehen lassen, dass das Wismuth unmittelbar auf das Nervensystem, und namentlich auf das Rückenmark und dessen *Cauda equina* tödtlich wirke.

Die Convulsionen unmittelbar vor dem Tode gehen, wie es scheint, von den Lungen und dem Herzen aus, indem nämlich die Anhäufungen von schwarzem coagulirtem Blute in den Herzhöhlen und in der Lungensubstanz den Kreislauf und die Respiration hemmen. Sie sind also als consensuelle Phänomene zu betrachten. Auch die Lähmung der hintern Extre-

Digitized by Google

mitäten, welche man auch bei Vergiftung der Thiere durch Arsenik bemerkt, hält M. für eine consensuelle Affection des untern Theils des Rückenmarks, von der so bedeutenden Schwächung des Magens und Darmkanals, namentlich des Mastdarms, herrührend, so dass dem Rückenmarke seine disponible Nervenkraft durch die Ganglienkette der Nerven des Mastdarms entzogen und zur Reaction des Darms gegen das Eingreifen des Wismuths in seine innerste Organisation verwendet wird.

Wir können nicht unterlassen, noch die Schlüsse anzugeben, zu welchen M. nach seinen Beobachtungen auf die Anwendung des Wismuths gegen die Cholera führt. Wenn das Wismuth sogleich in die Organisation des gesammten Darmkanals eingeht, wenn es die innere Textur desselben so bedeutend chemisch umändert und zum Theil zerstört, und dadurch die Vitalität dieses Organs seinem ganzen Verlaufe nach mehr oder minder vernichtet, wie kann dieses Mittel in einer Krankheit heilsam seyn, welche, wie die *Cholera morbus*, schon durch ihr Krankheitsgift diese Organe in eine entzündliche heftige Aufregung versetzt? Will man die Entzündung und Ecchymosen, welche nach den Sectionsberichten von Marcus in Moskau u. a. im Darmkanal der an der Cholera Verstorbenen in so grosser Ausdehnung wahrgenommen werden, noch durch die Darreichung von Wismuth verstärken? Will man ferner die Lungen der Cholerakranken, welche nach dem Berichte desselben Arztes von schwarzem Blute strotzten, noch durch den Gebrauch des Wismuths mit Blutcoagulationen anfüllen? Will man endlich die in dieser Krankheit nach allgemeiner Angabe statt findenden schwarzen Blutcoagulationen und fibrös albuminösen Concretionen, welche wohl den Aderlass in derselben rechtfertigen und mit wenigen Ausnahmen indiciren dürften, durch das Wismuth vermehren? Wie übel möchte man hier verfahren, wollte man den alten,

Digitized by Google

von Hahnemann wieder hervorgehobenen Grundsatz, *Similia Similibus curantur,* welcher überhaupt nur in einer sehr beschränkten Sphäre des ärztlichen Wirkens in Ausübung gebracht werden kann, befolgen, und Brand mit Brand zu heilen versuchen. Es scheint hier eine unbedingte Contraindication des Wismuths vorzuliegen. Wenn auch diese Ansicht nicht als eine unbedingte gegeben werden soll, so dürften doch die Aerzte daran erinnert werden, dem Wismuth nicht unbedingt zu trauen und mit der grössten Vorsicht bei Darreichung dieses Mittels zu verfahren. Es wäre möglich, dass es bei der mehr gastrisch-galligten Form der Cholera von Nutzen seyn könnte, in Formen, in welchen die Cholera und das gelbe Fieber sich berühren, indem durch das Wismuth dem gallicht wasserstoffigen Krankheitsprozess, wie er im gelben Fieber auftritt, polarisch entgegen gewirkt wird. Ganz anders aber möchte es sich bei einer rein rheumatischen Form der Cholera verhalten.

Ueber die Wirkungen des basischen salpetersauren Wismuthoxydes und des Zinkoxydes auf den gesunden menschlichen Körper.

Herr Regimentsarzt Dr. Werneck *) in Gastein hat über die Wirkung des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes so wie des Zinkoxydes eine Reihe von Beobachtungen mitgetheilt. Das erste Mittel wurde bekanntlich von Dr. Leo gegen die Cholera angerühmt. Das zweite fand Dr. W. bei der *Febris intermittens perniciosa cholerica,* woran die österreichischen Truppen in den Monaten Juli und August in Salerno

*) Salzb. med. chir. Zeitung. Sept. 1831. 312.

litten, sehr wirksam. Dieser Arzt hat an sich, an seiner Familie und 40 andern gesunden Individuen beiderlei Geschlechts und verschiedenen Alters diese Mittel geprüft. Jedes Individuum genoss in der Prüfungszeit nur Reissschleim und reines Wasser.

1) *Bismuthum nitricum.*

Von den vielen Versuchen, in welchen das basische salpetersaure Wismuthoxyd in Gaben von 6 bis 40 Gran genommen wurde, wollen wir uns beschränken den anzuführen, den W. an sich selbst anstellte. Am 10. Jul. 1831 nahm er 20 Gr. dieses Mittels trocken auf die Zunge, bei heiterm Gemüth, ruhigem Körper, normaler Temperatur, regelmässigem Puls. Nach einer halben Stunde zeigte sich etwas Unbehagen im Magen, leichter vorübergehender Schmerz in der Stirne; nach einer Stunde Magendrücken, Aufstossen ohne Geruch und Geschmack, Poltern in den Gedärmen. Die übrigen Functionen, Puls und Esslust blieben normal. Die Nacht auf den 11. war sehr unruhig. Der Puls schlug um Mitternacht 95 mal in einer Minute und war etwas krampfhaft. Der Kopf war beim Aufstehen etwas eingenommen, sonst zeigte sich keine weitere Störung. Eine halbe Stunde nach dem Aufstehen nahm W. nochmals 30 Gran mit etwas Wasser. Schon nach einer halben Stunde stellten sich Magendrücken, Stirnschmerzen und etwas Schwindel ein. Der Puls war klein, zusammengezogen, etwas hart, schlug 87 mal in einer Minute. Die Temperatur war etwas vermehrt, die Zunge weiss belegt, viel Durst und kein Appetit vorhanden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden entstand nach dem Genuss eines halben Glases Wasser Aufstossen und leichtes, geringes gallichtes Erbrechen. Hierauf liessen alle Zufälle nach. Eine Suppe, zwei Eier und etwas Brod wurden um Mittag mit Appetit genossen. Um 6 Uhr Abends erfolgte zweimal Abführen mit etwas Grimmen. Die Nacht war ruhig. Am 13. Morgens 6 Uhr nahm W. 40 Gran des

Digitized by Google

basisch-salpetersauren Wismuths. Der Puls warganz normal, voll, weich, schlug 82 mal in einer Minute. Nach 10 Minuten stellte sich eine leichte vorübergehende Uebelkeit ein, Drücken und Brennen im Magen, Schmerz in der Stirngegend, Schwindel, etwas Ohrensausen. Der Puls war schnell, kleiner geworden, etwas hart, schlug 97 mal in einer Minute. Um 8 Uhr trat heftiger Schwindel ein, Kopfschmerz, Hitze im ganzen Körper, um 8½ Uhr heftiges Aufstossen, beschwerliches Athmen, Uebelkeit, um 9½ Uhr zweimaliges heftiges Erbrechen mit einigen Wismuththeilchen. Hierauf liessen die Symptome allmälig nach. Um Mittag wurde etwas Reiss mit Appetit genossen. Gegen 4 Uhr Nachmittags entstand Bauchgrimmen, es folgten zwei dünnflüssige galligte Stuhlausleerungen und Abend 8 Uhr war das Befinden so wohl wie in gesunden Tagen.

Aus seinen zahlreichen Beobachtungen zieht W. über die Wirkung des basisch-salpetersauren Wismuthoxydes folgende Schlüsse. Dasselbe ergreift besonders die Nervengeflechte des *Nervus vagus* und den *Plexus solaris* primitiv, und wirkt hierdurch auf die Thätigkeit des Herzens und der Arterien; macht Congestionen im Capillargefässsysteme, besonders in sehr musculösen Organen; modificirt sonach secundär die Gehirn- und Lungenthätigkeit, nicht so sehr die des Rückenmarks, und ist im Stande sie späterhin zu unterdrücken. Seine Gesammtwirkung ist aber nicht anhaltend und erstreckt sich selten über 8 Stunden. Es wirkt stets die Secretion der Nervenhäute verändernd, die Gallenabsonderung vermehrend und den Stuhlgang befördernd. Brechenerregend wirkt es nur in sehr grossen Gaben und unsicher. Es wird schwer und langsam und nur in kleinen Gaben zu 1 bis 2 Gran alle drei Stunden assimilirt, sonst wird es als zu heterogener Körper durch Schlund oder After entfernt. Auf die Haut und Nieren scheint es keinen besondern Einfluss zu haben.

Digitized by Google

2) *Zinkoxyd.*

In der Dosis von 4 Gran genommen zeigten sich bei 15 Individuen gar keine medicamentösen Zufälle. Bei 6 Granen stellte sich nach einer halben Stunde ein leichtes, nur wenige Minuten anhaltendes Uebelseyn im Magen ein, hierauf Schwindel, fliegende Hitze, Durst, kramphafter Puls und allgemeine Abgeschlagenheit, welche Erscheinungen nach und nach abnahmen, nach 6 Stunden sich gänzlich verloren. Weder Stuhlgang noch Harnabsonderung waren verändert. Bei 10 Gran entstand schon nach ¼ Stunde Drücken im Magen, Kopfschmerz, Aufstossen, Appetitlosigkeit, krampfhafter Puls; nach 3 Stunden Erbrechen und nach 4 Stunden ein flüssiger galligter Stuhlgang; nach 12 Stunden klagten die Individuen über nichts mehr als Mattigkeit. Wir heben von den übrigen Versuchen noch den aus, dem Herr Dr. W. bei sich selbst anstellte.

Am 18. Mai 1831 nahm derselbe viermal des Tages 4 Gran *pro Dosi.* Erst nach dem zweiten Pulver entstand Magendrücken und leichtes Aufstossen; der Kopf wurde etwas eingenommen, der Puls kleiner und härter; die Mittagssuppe hatte keinen Geschmack; vermehrter Durst. Nach der dritten Dosis stellte sich etwas Schwindel ein, Verstimmung des Gemüthes, Eckel und Brennen im Magen; kleiner, krampfhafter Puls, ohne Vermehrung der Schläge. Nach dem vierten Pulver, Abends 6 Uhr genommen, vermehrte sich Eckel und Magenschmerz, bittres Aufstossen; es trat leichtes Erbrechen von flüssiger Galle ein, worauf grosse Erleichterung folgte. Die Nacht war höchst unruhig, öfters Herzklopfen, gegen Morgen Schlaf mit vermehrter Ausdünstung. Beim Erwachen fand sich Schwindel, Ziehen in allen Gliedern, die Zunge mit weissem Schleim überzogen; Puls, Temperatur und Urin normal, keine Stuhlausleerung.

Digitized by Google

Den folgenden 14. Mai setzte W. die Versuche in der Art fort, dass er von Morgens 9 bis 7 Abends 57 Gran Zinkoxyd nahm, indem er erst mit 7 Gran anfing und alle 2 Stunden um 1 Gran die Dosis vermehrte. Nach der ersten Dosis entstand Eckel, Brennen im Magen, Aufstossen, Schwindel, fliegende Hitze, krampfhafter Puls. Nach der zweiten Dosis erschien kein solcher Eckel mehr, aber mehr Eingenommenheit des Kopfes, Abgeschlagenheit des Körpers, Durst, Stechen im Zwergfell und zwischen den Schultern. Nach dem dritten Pulver kam zu diesen Erscheinungen noch Bauchgrimmen, worauf zwei dünne galligte Stuhlausleerungen mit grossem Nachlass aller Erscheinungen abgingen. Nach der vierten Dosis erneuerten sich diese wieder. Es entstand Brustbeklemmung, Ameisenkriechen in den Gliedmassen. Nach der fünften Dosis trat starkes gallichtes Erbrechen ein, nach der sechsten Dosis kolikartiges Würgen und abermaliges gallichtes Erbrechen, Magenbrennen, Durst, Zittern in allen Gliedern, kalte Hände und Füsse, bleiches Gesicht, vermehrte Schmerzen im Zwergfell und zwischen den Schultern. Die Abendsuppe, etwas Gerstenschleim, machte Magendrücken. Um 11 Uhr Abends erfolgte ein Laxirstuhl, worauf etwas Erleichterung eintrat. Der Schlaf war unruhig; gegen Morgen stellte sich ein allgemeiner Schweiss ein, worauf die Kopfschmerzen nachliessen und der Puls normal wurde, Glieder- und Kreuzschmerzen hielten noch an, so wie die Mattigkeit. Gegen Abend nach der Suppe trat eine gelinde Ausdünstung ein, worauf sich alles Unwohlseyn verlor und der normale Zustand zurückkehrte.

Nach seinen zahlreichen Beobachtungen schliesst W., dass die Wirkungen des Zinkoxydes mit jenen des Wismuthoxydes wohl eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit zeigen, indem das Zink wie das Wismuth vorherrschend in die

Sphäre des Gangliensystems eingreift. Das Zink beschränkt aber viel schneller und andaurender die heftigen Actionen des Nervenlebens, seine Wirkungen sind bleibender, es ergreift mehr, und besonders noch das Leben des Herzens, des Zwergfells, der Lungen und des Rückenmarks. Daher wirkt es auch so vortheilhaft bei krampfhaftem Asthma, beim wahren Herzkrampf und bei der Epilepsie. Die Zinkblumen wirken ferner auch auf die Hautausdünstung, welches das Wismuthoxyd nicht thut.

Literarische Anzeige.

Das zweite Heft von:

Eduard Winkler,

sämmtliche Arzneigewächse Deutschlands, welche in die Pharmacopöen der grössern deutschen Staaten aufgenommen sind, naturgetreu dargestellt und fasslich beschrieben. Ein Handbuch der gesammten Gewächskunde, besonders zum Selbststudium für Mediciner und Pharmaceuten ist versandt. Das vollständige Werk wird 192 illum. Kupfer und 23 Bogen Text enthalten, und in 12 Heften ausgegeben.

Der Pränumerationspreis für das complete Werk ist 12 Thlr. Der Subscriptionspreis 1⅓ Thlr. für ein Heft.

Das dritte Heft erscheint in einigen Wochen, und dann tritt der Ladenpreis von 2 Thlr. für ein Heft ein.

Leipzig, den 11. April 1832.

Magazin für Industrie und Literatur.

ANNALEN
DER PHARMACIE.

II. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

Physik, Chemie und pharmaceutische Chemie insbesondere.

Beiträge zur Kenntniss des Bienenwachses;

von
Carl Ettling.

Trockne Destillation des Wachses.
Bildung von Paraffin.

Die Körper, welche bei der trocknen Destillation des Wachses auftreten, sind schon mehrmals Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Nach John erhält man bei derselben Kohlenwasserstoffgas, ölerzeugendes Gas, Wasser, Essigsäure, brenzliches Oel und ein fettes Destillat (Wachsbutter). Nach Boudet und Boissenot besteht dieselbe aus Margarinsäure, Oelsäure und unzersetztem Cerin und Myricin; ausserdem erhielten sie das brenzlich-ölige Destillat, keine Fettsäure. Nach Frommherz (*Geiger's Magaz. f. Pharm.* 1826. *Juli*) erhält man bei mässiger, nur bis zum gelinden Sieden des Wassers gesteigerter Hitze eine blos aus reiner bei 55° C. schmelzender Talgsäure bestehende Wachsbutter. Es treten dabei nur Spuren von Gas und wässriger, Essigsäure haltender Flüssigkeit auf, welche keine Fettsäure enthält.

Digitized by Google

Durch meinen verehrten Lehrer, Herrn Professor L i e b i g, ward ich veranlasst, mich mit der Untersuchung dieser Gegenstände zu beschäftigen, und hatte mich bei meiner Arbeit seines Rathes und seiner Unterstützung zu erfreuen. Eine Portion sehr schöner Wachsbutter, welche ich von ihm erhielt, reichte zu den Versuchen nicht hin; es wurde daher zur Darstellung einer grösseren Menge geschritten, und ich erlaube mir, hier in der Kürze den Gang der Destillation zu erzählen.

Weisses reines Bienenwachs ward für sich in einer gläsernen Retorte mit lose angepasster Vorlage bis zum gelinden Sieden erhitzt. Es ging zuerst und zum Theil schon vor dem Sieden eine geringe Menge einer farblosen wässrigen Flüssigkeit über, worauf ein fettes dickflüssiges schon zum Theil im Halse der Retorte erstarrendes weisses Destillat, die sogenannte Wachsbutter, und endlich, von wenig Dämpfen begleitet, ein dünnflüssiges öliges gelblich gefärbtes und brenzlich riechendes Destillat folgte, welches in der Kälte zu einem dünnen beweglichen aus Blättchen und flüssigem Oel bestehenden *Coagulum* erstarrte. Letzteres ward besonders aufgefangen. Unterbrach man die Destillation vor der Beendigung, so blieb in der Retorte eine schwarze, in der Kälte lederartige etwas elastische nach *Empl. fusc.* riechende und schmierig anzufühlende Masse, welche sich mit Kalilauge nicht verseifen liess. Setzte man die Destillation bis ans Ende fort, so blieb ein trockner kohliger Rückstand. Das zuerst übergegangene Wasser reagirte stark sauer, roch nach Essigsäure und fällte nicht essigsaures Blei; eben so verhielt sich das Wasser, womit man die Wachsbutter ausgewaschen hatte (es bildete sich demnach keine T h e n a r d sche Fettsäure), was zugleich den Beweis liefert, dass das angewandte Wachs frei von Talg war.

Um die in dem flüssigeren Destillate schwimmenden Blättchen zu erhalten, liess man dasselbe auf einem Filter abtropfen und dann zwischen Fliesspapier erst gelinde, zuletzt

aufs stärkste zwischen einem Schraubstock pressen, bis das Löschpapier keine Oelflecken mehr bekam. Eben so war mit dem festeren Destillat verfahren.

Untersuchung der Wachsbutter.

A. Die mit Wasser erst kalt, dann warm sorgfältig ausgewaschene Wachsbutter stellte nach nachmaligem gelinden Umschmelzen einen weissen, etwas spröd-brüchigen und etwas fettig anzufühlenden Kuchen dar, welcher einen schwach wachsartigen Geruch besass. Sowohl zwischen den Fingern, als zwischen den Zähnen liess sie sich nicht kneten, sondern zerbröckelte sich wie Wallrath. Sie ward mit gleichen Theilen Aetzkali und 8 — 10 Theilen Wasser unter öfterem Umschütteln und beständigem Wiederersetzen des verdampften Wassers in einem Kolben einige Stunden lang gekocht. Sie schied sich hierbei in zwei verschiedenartige Theile: der eine verband sich mit der Kalilauge zu einer durchscheinenden bräunlichen, in der Kälte schleimigen Seife, der andere schwamm als ein weisses durchsichtiges Oel oben auf und erstarrte in der Kälte zu einer weissen körnig-krystallinischen harten Scheibe.

B. Diese Scheibe ward abgenommen, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und dann noch einigemal mit destillirtem Wasser ausgekocht, um alles anhängende Kali davon zu nehmen, in Alkohol von 90 pro Ct. aufgelöst, heiss filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt. Bei schnellem Erkalten schied sich eine Menge weisser Flocken aus, bei langsameren Erkalten in warmen Sand füllte sich die ganze Flüssigkeit mit einer Masse blendendweisser glänzender Krystalle, welche unter der Loupe als sehr kleine Spiesschen und Blättchen erschienen. Abfiltrirt, mit kaltem Alkohol gewaschen und zwischen Fliesspapier gepresst, stellten sie nach dem Trocknen

Digitized by Google

einen blendendweissen atlasglänzenden Kuchen dar. Im Wasserbade so lange geschmolzen, bis keine Feuchtigkeit mehr verdampfte, erschienen sie als ein ungefärbtes wasserhelles Oel, welches keim Erkalten zu einer an der Oberfläche glasglänzenden durchscheinenden weissen Tafel von concentrisch-strahligem Gefüge erstarrte. Mit Wasser geschmolzen erschien die Tafel nach dem Erkalten deutlicher krystallinisch; in beiden Fällen sehr hart und sprödbrüchig. Zwischen den Fingern liess sie sich nur wenig kneten und zerbröckelte sich beim Warmwerden. In einer stärkeren Hitze verdampfte dieser Körper zum Theil schon vor dem Sieden und legte sich an den kälteren Theilen des Gefässes als weisser Ueberzug an, während eine kaum sichtbare Menge Kohle hinterblieb. Ein weisser Nebel erfüllte nach dem Erkalten die Glasröhre und verbreitete einem, dem des geschmolzenen Wachses entfernt ähnlichen, Geruch.

Eintretendes	Schmelzen bei		43,5°	Cels.
Vollkommenes	—	—	52,5	—
Eintretendes	Erstarren	—	52,0	—
Vollkommenes	—	—	43,0	—

Mit Kalium zusammengeschmolzen war keine Reaction wahrnehmbar. Dasselbe nahm anfangs eine langsam rotirende Bewegung an, welche nach einer Minute aufhörte und blieb dabei vollkommen metallisch glänzend, selbst wenn man es eine halbe Stunde damit schmelzen liess. Nahm man das Kalium wieder heraus und kochte den Körper mit Wasser aus, so ward dasselbe nach dem Erkalten etwas milchigt und liess auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure einige weisse Flocken fallen. Der zurückgebliebene Körper erschien mit denselben äussern Eigenschaften wie zuvor.

Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. wirkte in der Kälte selbst nach einstündiger Berührung nicht darauf. Damit erhitzt und einige Minuten im Kochen erhalten erschien der Kör-

Digitized by Google

per nach dem Erkalten ebenfalls wieder unverändert. Stellte man den Versuch in einer kleinen Retorte an, so war deutlich zu bemerken, dass ein grosser Theil mit der Säure überdestillirte und sich beim Erkalten in der Vorlage wieder unverändert von der Säure schied. Die vom Rückstand in der Retorte abgegossene Säure mit Ammoniak etwas übersättigt und mit einem Kalksalz versetzt, liess selbst nach längerer Zeit keinen Niederschlag von kleesaurem Kalk absetzen.

Reine concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein; noch nach mehreren Stunden schwamm der Körper mit weisser Farbe oben auf. Beim gelinden Erwärmen färbte er sich erst gelb, dann braun, und erhitzte man bis zum Sieden, so verkohlte er sich nach und nach unter Entwicklung von schwefeliger Säure, während ein Theil desselben sich als weisser Anflug im Halse des Kölbchens anlegte. Nach dem Erkalten erschien die Kohle schwarz, wachsglänzend und bröcklich. Mit Wasser ausgekocht bis zum Verschwinden der sauren Reaction und dann mit Weingeist von 90 pro Ct. in der Wärme behandelt, färbte sich dieser braun und lief so gefärbt durchs Filter. Nach dem Abdampfen desselben trat der Rückstand an kochendes Wasser einen Stoff ab, welcher Leimauflösung schwach trübte. (Hatchett's künstlicher Gerbestoff). Kochte man die Kohle mit Aether aus, so liess dieser den braunen Stoff zurück, zog dagegen eine ziemlich bedeutende Quantität eines beim Erkalten als voluminoser Schnee die ganze Aethermasse erfüllenden Körpers aus. Unter der Loupe liessen sich sehr glänzende Spiesschen und Blättchen erkennen, und nach dem Abfiltriren und Trocknen erhielt man einen blendend-weissen stark atlasglänzenden Kuchen. Nach dem Schmelzen erschien der Körper ebenfalls durchscheinender und glänzender als der nicht mit Schwefelsäure behandelte. Nochmals mit Schwefelsäure

Digitized by Google

gekocht traten dieselben Umstände, wie oben, ein; allein langsamer.

Aetzkali und Aetznatronlauge beinahe einen Tag lang damit gekocht, liessen auf Zusatz von Säure keinen Niederschlag fallen. Der Körper schwamm mit weisser Farbe oben, war also nicht verändert.

Absolutes Alkohol schien in der Kälte nichts aufzunehmen. Kochend löste derselbe schnell. 9,820 Grammen der kochendheissen gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Abdampfen 0,355; also hatten 100 Theile desselben 3,6 gelöst. Liess man die gesättigte Lösung über Nacht stehen, filtrirte die angeschossenen Krystalle ab, so gaben 13,902 Grammen des 8,5° Cels. warmen Alkohols nach dem Abdampfen 0,018; also behielten 100 Alkohol bei dieser Temperatur 0,13 aufgelöst.

Es wurden mehrere Analysen von diesem Körper in dem neuen Apparate des Herrn Prof. Liebig gemacht. Die dazu angewandte Substanz ward durch nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt und über dem Wasserbade so lange geschmolzen, bis sich an der darüber gestellten Glasglocke keine Feuchtigkeit mehr ansetzte, und dann noch während 1½ — 2 Stunden in dieser Hitze gelassen, um sicher zu seyn, dass sie vollkommen trocken sey, was durch Wiegen nicht gefunden werden konnte, da sie sich bei dieser Temperatur schon theilweise verflüchtigte. So getrocknet wurden auf einer äusserst empfindlichen Waage abgewogene Mengen in die wohlgetrocknete 18 Zoll lange Glasröhre gebracht und durch gelindes Erhitzen zu einer langen, dünnen Lage darin ausgebreitet, worauf nach dem Erkalten das geglühte noch warme Kupferoxyd eingefüllt wurde. Diese Vorsichtsmassregeln waren nöthig, um die Bildung weisser Dämpfe und das stossweisse Auftreten des kohlensauren Gases zu verhindern.

Digitized by Google

I.	0,229 Gramm. gaben	0,305 Wasser u.		0,701 Kohlensäure		
II.	0,205	— —	0,268	— —	0,631	—
III.	0,213	— —	0,279	— —	0,648	—

Berechnet man diese Resultate auf 100 und daraus die Menge des Wasserstoffs und Kohlenstoffs, und nimmt man, was an 100 fehlt, als Sauerstoff an, so erhält man:

	I.	II.	III.
H.	14,7866	14,5256	14,5198
C.	84,6366	85,1102	83,9238
O.	0,5766	0,3624	1,5564

Zwei andre Verbrennungen des mit kochender Schwefelsäure behandelten und mit Aether daraus ausgezogenen Körpers gaben folgende Resultate:

I.	0,296 Gramm. gaben	0,398 Wasser u.		0,912 Kohlensäure		
II.	0,232	— —	0,311	— —	0,718	—

Auf 100 wie oben berechnet =

	I.	II.
C.	85,1942	85,5746
H.	14,9398	14,8949
	100,1340	100,4695 Ueberschuss.

Es trat also hierbei kein Sauerstoff auf und die zu den drei ersten Analysen verwendete Substanz musste noch mit einem fremden sauerstoffhaltigen Körper verunreinigt gewesen seyn, der durch Schwefelsäure zerstört wurde, was auch das Verhalten gegen Kalium im Anfang des Versuchs anzeigte.

Mit Herrn Dr. Reichenbach's neu entdecktem Paraffin verglichen, unterscheiden sich beide kaum im äusseren Ansehen. Letzteres ist unmerklich durchscheinender und etwas deutlicher krystallinisch im geschmolzenen Zustande. Herrn Prof. Liebig verdanke ich vom Herrn Dr. Reichenbach selbst dargestelltes und gereinigtes Paraffin und stellte vergleichende Versuche damit an. Beide verhalten sich gleich gegen Aetzkali, Aetznatron, Kalium, Salpetersäure und Schwe-

Digitized by Google

felsäure. Paraffin wird durch Schwefelsäurehydrat ebenfalls nach längerer Einwirkung in der Hitze zersetzt, unter denselben Erscheinungen, wie auch Julius Gay-Lussac gefunden hat. (Siehe *Poggendorff's Annalen B. XXIV.* 179). Sie haben beide gleiche Schmelzpunkte und fast dieselbe Löslichkeit in absolutem Alkohol (vergl. *Schweigg. Seidel Jahrb. der Chemie und Physik* N. R. *Bd.* 29. *Heft* 8). Ihre Zusammensetzung ist ferner dieselbe: das Mittel aus den beiden letzten Analysen ist nämlich:

C.	85,3844
H.	14,9173

was mit den von J. Gay-Lussac erhaltenen Resultaten zusammenfällt: er fand das Paraffin nämlich zusammengesetzt aus:

C.	85,22
H.	14,98.

Ich nehme daher keinen Anstand, diesen Körper für identisch mit Paraffin zu halten.

Das von Gmelin (dessen Handbuch Th. 2. S. 511) beschriebene, bei der Rectification des Holzessigs aus Buchenholz erhaltene Fett des Holzessigs gleicht sehr dem Paraffin. Es schmilzt nämlich bei 40,5 zu einem farblosen Oel, gesteht beim Erkalten krystallinisch, löst sich wenig in erhitzter rauchender Salpetersäure, wird durch kaltes Vitriolöl nicht verändert, durch erhitztes unter Entwicklung schwefeliger Säure gebräunt und zuletzt verkohlt, nicht durch Kali verseift, löst sich sowohl in der Kälte als in der Hitze, wenig in Alkohol und reichlich in Aether. Es möchte nicht uninteressant seyn, beide genauer mit einander zu vergleichen.

C. Die schleimige Seife aus A. ward mit dem 10fachen warmen Wassers verdünnt, wobei sich dieselbe nicht trübte und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein weisser käsiger Niederschlag entstand. a) Derselbe ward abfiltrirt, mit destillirten Wasser einigemal ausgekocht und

Digitized by Google

dann nochmals mit Kalilauge verbunden, wobei ein Ueberschuss der letzteren vermieden wurde. Man erhielt eine durchsichtige braungelbe Flüssigkeit, welche beim Verdünnen mit Wasser und Umrühren seidenartige Wellen zeigte. Sie ward bei gelinder Wärme und zuletzt unter beständigem Umrühren mit einem Glasspatel bis zur Trockniss eingedampft und mit kaltem absoluten Alkohol nach dem Zerreiben in Digestion gestellt, derselbe nach 24 Stunden abgegossen und diese Operation noch zweimal wiederholt.

b) Die rückständige Masse ward wieder im warmen Wasser gelöst, mit Salzsäure zerlegt, der mit Wasser gut ausgekochte Niederschlag in Weingeist gelöst und zur Hälfte abgedampft. Es schieden sich beim Erkalten eine Menge warzenförmiger, weisser, fettig anzufühlender Krystalle aus, welche wenig Glanz besassen. Abfiltrirt mit kaltem Alkohol gewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und dann zum Verjagen des noch anhängenden Alkohols über dem Wasserbad geschmolzen, bis nichts mehr an Gewicht verloren ging, ward eine nach dem Erkalten bräunlich gefärbte Masse erhalten.

Anfangendes Schmelzen derselben bei				53,3 Cels.
Vollkommnes	—	—	—	54,0 —
Anfangendes Erstarren		—	—	53,0 —
Vollkommnes	—	—	—	52,2 —

Von 53,0° an, wo sich die ersten festen Theile ausschieden, sank die Quecksilbersäule nach und nach auf 52,0, blieb hier einige Minuten stehen und stieg dann plötzlich wieder auf 52,2, als die erstarrende Masse eben fest ward und sich etwas zusammenzog. Diese fette Säure ist demnach Margarinsäure.

c) Die alkoholische Lösung aus a, welche eine braungelbe Farbe besass, ward zur Trockniss verdunstet, in Wasser wieder aufgelöst und so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, als noch ein gelblichweisser flockiger Niederschlag ent-

Digitized by Google

stand. Beim Erhitzen sammelte sich derselbe an der Oberfläche, wo er als ein braunes durchsichtiges Oel schwamm. Mit heissem Wasser gut ausgewaschen erstarrte dieses Oel beim Erkalten zu einer butterartigen braunen, fett anzufühlenden Masse von wachsartigem Geruch und brennendem Geschmack. Sie schmolz bei 24,5° und erstarrte wieder bei 24,2°, bei 19,0° und darunter war dieselbe noch butterartig. Es möchte dieses, etwa $\frac{1}{20}$ des margarinsauren Kalis betragende Masse nichts anders seyn, als Margarinsäure, durch noch anhängendes Wachsöl leichtflüssiger geworden, was der scharfe Geschmack vermuthen lässt.

d) Die von dem weissen käsigen Niederschlag aus C abfiltrirte, etwas sauer reagirende Flüssigkeit ward mit kohlensaurem Kali neutralisirt und in einem gläsernen Destillirapparate bis zu ungefähr *α*) einer Unze Rückstand abdestillirt. Der Rückstand ward in einer kleinen Abdampfschale bei gelinder Hitze zur Trockniss verdampft, mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen und dieser nach dem Abfiltriren wieder abgedampft. Es hinterblieb ein brauner Syrup von ekelhaftem Geruch und brennendem, hintennach bitterem, Ekel erregenden, schwer zu beschreibendem Geschmack, der lange auf der Zunge haftete. Es hatte sich also bei der Verseifung der Wachsbutter kein Glycerin gebildet. *β*) Das schwach wachsartig riechende Destillat reagirte kaum merklich sauer. Es ward mit Barytwasser gesättigt und bei sehr gelinder Wärme zur Trockniss verdunstet, der ungefähr 6 — 8 Gran betragende weisse Rückstand erst mit kaltem Wasser und dann nach nochmaligem Trocknen mit absolutem Weingeist ausgezogen. Beide Auszüge besonders verdampft lieferten: der erste einen gelben krustigen Rückstand, welcher in Wasser gelöst Barytsalzlösungen fällte und mit Bleizuckerlösung einen weissen flockigen Niederschlag erzeugte. Die Lösung besass einen bittern höchst brennenden Geschmack und einen nicht unange-

Digitized by Google

nehmen Ledergeruch. Der zweite alkoholische Auszug gab nach dem Abdampfen einen weissen, wachsglänzenden Rückstand von gewürzhaftem, hintennach brennendem Geschmack und einem säuerlichen etwas gewürzhaften Geruch. Damit einige Zeit in Berührung gestandenes Wasser fällte nicht Barytsalze, wohl aber Bleizuckerlösung weiss, flockig. Die Quantität beider Rückstände war zu gering, als dass ihr Verhalten gegen andre Reagentien hätte untersucht werden können; ich muss es daher dahingestellt seyn lassen, ob dieselben durch eine eigenthümliche flüchtige fette Säure gebildete Barytsalze sind, oder ob diese Säure mit einer der flüchtigen fetten Säuren Chevreul's (Delphin-, Butter-, Caprin-, Capron- und Hircinsäure) identisch ist.

Untersuchung des Wachsöls.

Dieses ehemals zu Einreibungen gebräuchliche Oel findet jetzt wohl nur noch technische Anwendung in der Wachsmalerei. Man erhält dasselbe bekanntlich durch trockene Destillation des Wassers bei einer höheren Temperatur und wiederholter Rectification des Destillats, bis dasselbe ein dünnflüssiges gelbes Oel darstellt. In diesem Zustande ist es noch nicht rein, sondern hält noch Margarinsäure, Paraffin u. s. w. nebst brenzlichem Oel. Um es rein zu erhalten, wird eine Portion von ungefähr 4 Unzen mit dem Vierfachen seines Volums Wasser in einer gläsernen Retorte zur Hälfte abdestillirt. Das über dem Wasser in der Vorlage schwimmende Oel, mit einem Heber abgenommen, roch wenig brenzlich und war hell gelb gefärbt. Es ward nun mit trocknem Aetzkali in gelinder Wärme stehen gelassen, wobei dieses eine braune Substanz aufnahm, die in Verbindung mit dem Kali beim Erkalten herauskrystallisirte. Das darauf schwimmende heller gewordene Oel ward nun noch, um es wasserfrei zu erhalten, mit geschmolzenem Chlorcalcium 24 Stunden kalt in Berührung gelassen, und dann

für sich allein aus einer trocknen gläsernen Retorte bei gelindester Hitze rectificirt. Das so gereinigte Oel besass nun eine schwach gelbliche Farbe, vollkommen durchsichtig, einen anfangs milden, dann brennenden lange auf der Zunge haftenden Geschmack, und einen gewürzhaften durchaus nicht brenzlichen, dem des *Ol. Pini* entfernt ähnlichen Geruch. Auf Papier gebracht und verdunstet hinterlässt es keinen Fettflekken. Unter einem Druck von 27 Zoll 10,5 Linien siedet es bei 137° Cels. Sein spec. Gewicht ist bei 9° R. = 0,7502.

Mit kaltem reinem Schwefelsäurehydrat färbt sich dasselbe augenblicklich karminroth, welche Farbe nach längerer Berührung mit der Säure an Intensität zunimmt, während auch die Consistenz des Gemisches fast Syrupdicke erlangt. Leitet man trocknes salzsaures Gas anhaltend hindurch, so färbt sich dasselbe dunkelroth, es scheiden sich am Boden und an den Wänden des Glasrohrs dunkelrothe Tropfen ab, welche nach einiger Zeit krystallinisch zu werden scheinen. Es findet während des Hindurchleitens des Gases keine Temperatur-Erhöhung statt. Mit der Untersuchung dessen, was sich hier bildet, bin ich gegenwärtig beschäftigt und denke seiner Zeit das Resultat mitzutheilen.

Es wurden mehrere Elementar-Analysen von diesem Oel in dem Apparate des Herrn Prof. Liebig gemacht, wobei das in kleinen Glaskugeln mit langen Spitzen abgewogene Oel in das kurz zuvor geglühte noch warme Kupferoxyd eingeschoben wurde.

I.	0,286	Gr. Oel gaben	0,816	Kohlensäure u.	0,336	Wasser
II.	0,3595	— — —	0,110	— —	0,466	—
III.	0,2195	— — —	0,679	— —	0,281	—

Daraus das Gewicht des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, und hieraus auf 100 berechnet, erhält man:

Digitized by Google

	I.	II.	III.
C.	84,1902	85,3741	85,5349
H.	13,9302	14,4028	14,2241
O.	1,8796	0,2231	0,2408.

Das Mittel aus den zwei letzten am meisten mit einander übereinstimmenden Resultaten ist:

C.	85,4545
H.	14,3134
O.	0,2319.

Analyse des Cerins.

Zur Darstellung dieser von John zuerst unterschiedenen Substanz ward reines gelbliches Bienenwachs zweimal mit dem ungefähr 10fachen seines Gewichts heissen Alkohols von 36° Beaumé ausgezogen, die beim Erkalten abgeschiedenen Flocken nochmals in stärkerem Alkohol gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt, die erhaltene schneeweisse Masse zwischen Fliesspapier gepresst und zuletzt über dem Wasserbade so lange geschmolzen, bis keine Feuchtigkeit mehr verdampfte. Das so erhaltene Cerin war weiss, mit einem Stich ins Gelbe, an den Kanten etwas durchscheinend, etwas härter als Wachs, und liess sich zwischen den Zähnen kneten, jedoch nur wenig, indem es sich dabei zerbröckelte. Geruch konnte fast keiner wahrgenommen werden.

0,243 Grammen lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,693 Kohlensäure und 0,295 Wasser. Seine Zusammensetzung wäre demnach in 100 Theilen:

78,8642	C.
13,4887	H.
7,6470	O.

Digitized by Google

Analyse des Cerains.

Reines Cerin, zu dessen Darstellung nur die zwei ersten Wachsauszüge genommen wurden, ward mit Kalilauge anhaltend gekocht, die erhaltene Seifenmasse getrocknet, fein zerrieben, mit kaltem Alkohol das margarinsaure Kali ausgezogen, der Rückstand mit destillirtem Wasser ausgekocht, dann mit salzsäurehaltigem und zuletzt wieder mit reinem Wasser. Das so erhaltene Cerain ward in heissem absolutem Alkohol gelöst, man liess es krystallisiren, die erhaltenen weissen flockigen Krystalle wurden abfiltrirt, gewaschen mit kaltem Alkohol, zwischen Fliesspapier gepresst und zuletzt im Sandbade geschmolzen, bis keine Feuchtigkeit mehr wegging. Man erhielt eine weisse, mit einem Stich ins Graue versehene sehr harte sprödbrüchige Materie, die noch nicht bei der Hitze siedender starker Kalilauge schmolz.

Mit Kupferoxyd verbrannt lieferten

I.	0,198 Grammen	0,576	Kohlensäure u.	0,245	Wasser
II.	0,264 —	0,759	— —	0,330	—

in 100 Theilen

	I.	II.	Mittel aus beiden Analysen.
C.	80,4387	79,4962	79,9674
H.	13,7485	13,8891	13,8188
O.	5,8121	6,6146	6,2133.

Analyse des Myricins.

Der bei der Bereitung des Cerins gebliebene Rückstand ward noch so lange mit Alkohol ausgekocht, bis derselbe nur noch sehr wenig aufnahm, wozu noch 6 mit frischem Alkohol wiederholte Behandlungen nöthig waren. Der Rückstand in absolutem Alkohol warm gelöst, filtrirt und weiter behandelt wie Cerin und Cerain lieferte einen sehr harten spröden, an den Kanten durchscheinenden Körper von wachsartigem

Digitized by Google

Geruch und geringer Knetbarkeit. Derselbe schmolz bei 58,7° Cels. und erstarrte wieder bei 58,0. Mit Aetzkalilauge gekocht nahm diese nichts auf, was sich dadurch zeigte, dass dieselbe nach dem Kochen mit dem Myricin mit Säuren keinen Niederschlag gab.

Mit Kupferoxyd verbrannt wurden erhalten:

I.	von	0,261 Gram.	0,766 Kohlensäure	u.	0,323 Wasser
II.	—	0,207 —	0,599 —	—	0,258 —

in 100 Theilen =

	I.	II.	Mittel daraus.
C.	81,1517	80,0136	80,5826
H.	13,7505	13,8485	13,7995
O.	5,0978	6,1379	5,6178.

Berechnet man aus diesem Resultat die entsprechenden Atome, so findet man das Myricin zusammengesetzt aus 18 At. C., 38 H. und 7 O., und hieraus wieder auf 100 berechnet ergeben sich:

C.	80,3278
H.	13,8433
O.	5,8287,

was mit dem Gefundenen sehr nahe übereinstimmt.

Ueber das Narkotin;

von

Robiquet *).

Das Narkotin ist schon der Gegenstand vieler Controversen gewesen. Denn nachdem Derosne dasselbe für ein eigenthümliches Princip erklärt hatte, wollte Sertürner nur ein

*) Journ. de Pharmacie XVII. 637.

Digitized by Google

Morphiumsalz darin erblicken; einige Physiologen betrachteten es als ein so heftiges Narkotikum, dass sie es zum Typus der Art erhoben; andere betrachteten es als eine gänzlich unwirksame Materie; Dumas und Pelletier fanden darin 7,21 $\frac{0}{0}$ Stickstoff, Liebig nur 2,51. Zu diesen Widersprüchen sehe ich mich genöthigt, noch einige andere hinzuzufügen.

Bisher hielt man dafür, dass das Narkotin nicht im Stande sey, die Säuren zu sättigen, obwohl es sich darin auflösen könne. Nach meinen Versuchen aber habe ich die Ansicht, dass es die Säuren sättigt und sich damit verbindet, eben so gut wie der grösste Theil der Alkaloiden. Seit langer Zeit beschäftige ich mich mit der Zubereitung des Morphiums. Ich wählte stets das beste Opium, und wandte die Maceration mit kaltem Wasser an, ohne Zusatz einer Säure. Vor einiger Zeit machte man mich aufmerksam, dass mein Opium eine ziemliche Quantität Narkotin enthalte, was ich nach den von mir genommenen Vorsichtsmassregeln nicht erwartete. Bei meinen Darstellungen im Grossen, wo ich selbst 100 Pfunde Opium bearbeiten liess, fand ich, dass das Narkotin, von dem ich glaubte, dass es grösstentheils in dem Marke des Opiums zurückbleiben würde, in den wässrigten Macerationen des Opiums sich fast gänzlich auflöst. Als ich auch gefunden hatte, dass die schönsten Qualitäten Opiums nicht immer die reichsten an Morphium sind, so kaufe ich kein Opium, ohne vorherige Versuche damit angestellt zu haben.

Da die grosse Auflöslichkeit des Narkotins in den wässrigten Maceraten des Opiums nur der darin enthaltenen überschüssigen Säure zugeschrieben werden kann, so wurde ich natürlich veranlasst, zu versuchen, wie weit diese Auflöslichkeit gehen könne, und war nicht wenig überrascht, wie ich fand, dass das solchergestalt aus den Maceraten durch Ammoniak niedergeschlagene und durch Alkohol gereinigte

Digitized by Google

Narkotin die Schwefelsäure und Salzsäure hinreichend sättigte, dass die Säure zwar noch durch Reagenzpapier, aber durch den Geschmack nicht mehr merklich war. Noch mehr, die daraus entstehenden Verbindungen waren hinreichend beständig, um als wahre Salze zu krystallisiren und unzersetzt an der Luft sich zu erhalten.

Ich versuchte die Verhältnisse dieser Verbindung zu bestimmen und löste in 1 Gramm. der concentrirtesten Schwefelsäure, die ich mit einer gewissen Quantität Wasser verdünnte, so viel reines und trocknes Narkotin auf, bis die Flüssigkeit nichts mehr aufnahm. Dazu waren 8 Grammen erforderlich, ein Verhältniss, welches merkwürdigerweise genau dasselbe ist wie das von Dumas und Pelletier für das schwefelsaure Morphium angegebene, wornach 100 Morphium 12,465 Schwefelsäure sättigen, der Quotient von 100 durch 8 ist 12,50, also fast genau dasselbe Verhältniss für das schwefelsaure Narkotin.

Ich wollte gleichfalls das Verhältniss der zur Sättigung einer gewissen Menge Narkotin nöthigen Salzsäure bestimmen, und wählte dazu die von Liebig angewandte Methode, welche darin besteht, ein gegebenes Gewicht eines Alkaloides mit trocknem salzsauren Gase in Verbindung zu setzen, darauf den Ueberschuss des salzsauren Gases durch einen Strom Kohlensäure zu verjagen und dann zu wägen. Es gelang mir aber nicht, durch dieses Mittel den Ueberschuss der Säure zu entfernen. Ich hatte 10 Gramm. Narkotin genommen und die Masse hatte salzsaures Gas absorbirt, welches aber weder durch Kohlensäure noch durch Wärme daraus entfernt werden konnte. Die Verbindung der Säure mit dem Narkotin geschah unter Wärmeentbindung, wie Liebig dieses auch bei den organischen Basen beobachtet hat.

Die Essigsäure verhält sich auf eine ganz andere Weise

Digitized by Google

gegen das Narkotin. Bei einem gewissen Grade der Concentration, z. B. bei 7° des Aräometers, löst sie dasselbe leicht und reichlich auf, bis fast zur Syrupsconsistenz der Flüssigkeit; wenn man die Auflösung aber erhitzt, so bemerkt man, dass, von der ersten Wirkung der Wärme an, das Narkotin sich niederschlägt, lange bevor die Säure sich verflüchtigen konnte. Das Morphium verhält sich nicht so, die Verbindung erhält sich auch beim Abrauchen bis zur Trockne. Dieses ist ein Mittel, um das Narkotin und Morphium von einander zu scheiden.

Die Auflösungen der Verbindungen des Narkotins mit Salzsäure und Schwefelsäure kann man lange Zeit der Temperatur des Wasserdampfbades unterwerfen und bis zur Trockne abrauchen, ohne dass die geringste Abscheidung sich zeigt. Die Flüssigkeit behält ihre Durchsichtigkeit, verdickt sich wie eine concentrirte Gummiauflösung und trocknet endlich völlig aus. Das Produkt löst sich in Wasser ohne den geringsten Rückstand auf. Diese Verbindungen sind also sehr beständig, aber sind sie denselben Verbindungen der gewöhnlichen organischen Alkalien analog? Dieses lässt sich gegenwärtig nicht entscheiden, weil, nach den letzten Beobachtungen Liebig's, wir über die wahre Natur des Narkotins nicht im Reinen sind, und die Differenzen in den Angaben so geschickter Chemiker, als die, welche sich hiermit beschäftigen, so gross sind, dass sie die Gränzen möglicher Irrthümer überschreiten, so dass ich nicht zweifle, dass man mit verschiedenen Körpern operirte.

Ich habe früher die Ansicht ausgesprochen, dass die Alkaloide in den Gewächsen nicht präexistiren, und, mich stützend auf die Sättigungscapacität des Morphiums, die Meinung geäussert, dass ihre Alkalität durch die Gegenwart von Ammoniak bedingt sey. Pelletier und Dumas aber zeigten, dass diejenigen Alkaloide, welche das meiste Azot in ihrer

Mischung enthalten, die grösste Sättigungscapacität besässen. Ich antwortete hierauf, dass eine ursprünglich azotisirte Substanz, in Folge der chemischen Reactionen zur Darstellung der organischen Basen, mit einer gewissen Quantität Ammoniak sich verbinde und alsdann die Sättigungscapacität nicht mehr in Verhältniss des Ammoniaks sich finden würde. Indessen die Ansicht von Pelletier und Dumas blieb vorherrschend. Jetzt aber macht Liebig als ein constantes Resultat seiner neuen Versuche bekannt: „dass wenn man die Quantität Säure vergleicht, welche eine gewisse Quantität einer Pflanzenbase sättigt, sich ergiebt, dass jedes Atom der Säure mit einer gewissen Quantität sich verbindet, welche genau zwei Atome Azot enthält.“ Dieses Verhältniss zwischen der Säure und dem Azot veranlasste Liebig zu bemerken: „dass die alkalischen Eigenschaften dieser Körper wesentlich an die Gegenwart des Azots geknüpft seyn, welches man darin annehmen könne unter der Form des Ammoniaks oder unter der einer andern unbekannten Verbindung.“ Liebig legt mehr Gewicht auf diese letzte Ansicht wegen des Verhaltens der Salpetersäure, welche alle diese Basen zerstört, ohne Ammoniak zurückzuhalten, welches nach ihm sich finden müsste, wenn diese Basen dasselbe ursprünglich enthielten. Ich werde hier nicht untersuchen, bis zu welchem Punkte diese Ansicht frei von Einwürfen ist, aber sie berührt so nahe die meinige, dass ich einige Genugthuung darin finde, stets darauf beharrt zu haben, anzunehmen, dass die organischen Basen in den Gewächsen nicht präexistirten, und ihre Alkalität von einer wirklichen Verbindung des Stickstoffs abhänge. Hoffentlich werden neue Versuche den Rest des Schleiers heben, welcher noch die Wahrheit, die wir alle suchen, bedeckt.

Ich kann diese kurze Notiz nicht schliessen, ohne anzuzeigen, dass die ausserordentliche Bitterkeit der Narkotin-

Digitized by Google

salze mich glauben macht, ohnerachtet der Beobachtungen von Lebailly, dass diese Substanz von Wirkung auf die thierische Oekonomie seyn müsse. Ich hoffe hierüber bald Aufklärung zu erhalten.

Ueber neue im Opium gefundene Materien *).

1.

Im Jahr 1830 fand J. P. Couerbe, mit der Darstellung des Morphiums in der chemischen Fabrik Pelletiers beschäftigt, im Opium eine Substanz, die ihm neu zu seyn schien, die er aber darauf nicht wieder erhielt. Bei Gelegenheit einer neuen Analyse des Opiums, die Pelletier anstellte, fand C. diese Materie wieder, und da sie nun nach seinem Verfahren sich stets erhalten lässt, so hat er sich beeilt, die unterscheidenden Charaktere dieser Substanz anzugeben; die Darstellungsweise derselben aber hat er noch nicht mitgetheilt, welches billig zu erwarten gewesen wäre, wenn er auch später eine besondere Arbeit über diese neue Substanz bekannt machen wird.

Im reinen Zustande ist sie völlig weiss, bildet nadelförmige Krystalle. Kochendes Wasser, Aether und Alkohol lösen sie auf, sie krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten.

Sie schmilzt schon bei der Temperatur des kochenden Wassers, auch reicht die erste Wirkung desselben hin, sie in eine Art Oel zu verwandeln, welches sich nach und nach im Wasser auflöst, wenn es in hinreichender Menge vorhanden war.

Beim vorsichtigen Erhitzen in einer gekrümmten Röhre wird diese Substanz völlig durchsichtig flüssig, bei einer et-

---

*) Journ. de pharmacie XVIII. 150. 154.

Digitized by Google

was höheren Temperatur wird sie gelblich, destillirt in grosser Menge über und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand. Durch eine solche Destillation scheint sie übrigens keine Veränderung zu erleiden, denn aus den obengenannten Auflösungsmitteln kann sie in ihren frühern Krystallformen wieder erscheinen.

Durch Verbrennen mit Kupferoxyd in einem geeigneten Apparate giebt sie nur Kohlensäure und Wasser ohne Stickstoff, wodurch sie sich vom Morphium, Narkotin und der von Pelletier gefundenen Materie unterscheidet.

Sie besitzt eine sehr merkliche Schärfe, weshalb wohl zu vermuthen ist, dass sie nicht ohne Einwirkung auf die thierische Oekonomie seyn werde.

Diese Substanz bezeichnet Couerbe mit den Namen Meconin.

2.

Als der vorstehende Aufsatz in der *Société de Pharmacie* zu Paris vorgelesen wurde, bemerkte Robiquet, dass Dublanc jun. schon vor vier Jahren der Akademie der Medicin (Section Pharmacie) eine Abhandlung über eine neue Substanz im Opium mitgetheilt habe, und dass bei Erwägung dieser Abhandlung Herr Couerbe gefunden haben würde, dass sein Meconin mit der von Dublanc gefundenen Materie identisch sey. Robiquet bemerkt weiter. Es ist zu bedauren, dass die Commissaire, welche mit der Berichterstattung über die Abhandlung Dublanc's beauftragt waren, uns so lange der Kenntniss dieser interessanten Entdeckung beraubt haben. Unser College wird gewiss seine Arbeit bald bekannt machen und Herr Couerbe, bei der Fortsetzung seiner interessanten Versuche, nichts verlieren von seinem Rechte an eine zweimal entdeckte Materie.

Digitized by Google

3.

Bei dieser selbigen Gelegenheit macht Pelletier bekannt, dass er eine andere krystallinische Substanz im Opium gefunden habe, die von allen bisher erhaltenen, und insbesondere von dem Meconin Couerbe's verschieden sey.

Diese Materie ist weiss, geruchlos, krystallisirt in nadelförmigen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol löslich, mehr in der Wärme als bei der Kälte, und fällt bei dem Erkalten der heiss bereiteten Auflösungen krystallinisch nieder. Sie ist unlöslich in Aether. Sie enthält Stickstoff. Wenn man sie mit einer Mineralsäure in Berührung bringt, die hinreichend mit Wasser verdünnt ist, so dass sie nicht direct auf die Elemente dieser Substanz wirken kann, so nimmt sie unmittelbar eine blaue Farbe an. Dieser Versuch gelingt sehr gut mit Salzsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, mit Salpetersäure, die mit 2, und mit Schwefelsäure, die mit 4 Theilen Wasser verdünnt ist.

Pelletier schlug vor, diese Substanz Narcein zu nennen, worauf man bemerkte, dass dieser Name schon einmal von Chaussier für Morphium gebraucht wurde.

Nähere Bestimmungen über einige Eigenschaften des Narkotins;

von

Rudolph Brandes.

Ich finde in der Abhandlung Robiquet's über das Narkotin zwei Hauptpunkte, worum sich dieselbe drehet; der eine betrifft die Eigenschaft dieses Stoffs mit den Säuren Salze zu bilden, und die bestimmte Nachweisung seines basischen Verhaltens, der andere dehnt sich über die streitige Frage aus,

Digitized by Google

über die Präexistenz der Alkaloide. Diesen letzten Punkt wollen wir einstweilen unberücksichtigt lassen, dagegen den erstern in einigen der folgenden Versuchen näher betrachten. Ich muss bevorworten, dass diese Versuche schon vor fünf bis sechs Jahren von mir in Gesellschaft des Herrn Th. Gruner aus Hannover angestellt wurden und einen Theil einer beabsichtigten grössern Arbeit über das Opium ausmachten, und insbesondere über das Narkotin rücksichtlich seines Verhaltens gegen Säuren. Diese Arbeit war später unterbrochen worden und noch nicht wieder aufgenommen, sie kam mir aber bei Gelegenheit der Mittheilung der vorstehenden Abhandlung Robiquet's wieder ins Gedächtniss, und ich suchte die dazu gehörigen Notizen deshalb wieder auf. Die Vergleichung wird ergeben, dass ich rücksichtlich des basischen Verhaltens des Narkotins damals zu denselben Schlüssen gelangte, die Robiquet aufstellt.

Die basischen Eigenschaften des Narkotins sind aber als schon etwas bekanntes anzunehmen. Im zweiten Bande von Gmelin's Chemie 947. 1829 heisst es: „Das Opian (oder Narkotin) ist fast in allen mineralischen und organischen Säuren löslich, jedoch in geringerer Menge als das Morphium, zu Opiansalzen, welche bitterer schmecken als die Morphiumsalze, und welche, wenn sie auch keinen sauren Geschmack mehr zeigen, doch immer Lackmus röthen. Durch Galläpfeltinctur werden die Opiansalze in gelblichweissen Flocken gefällt, durch Salpetersäure werden sie nicht geröthet und durch salzsaures Eisenoxyd nicht gebläuet.“ Rücksichtlich der Säurereaction und des Geschmacks der Narkotinsalze finden wir dieselben Eigenschaften hier bemerkt, die Robiquet anführt. Dass das Narkotin mit Salzsäure eine Verbindung eingeht, die sich durch Wasser nicht trübt, und beim Abdampfen eine gummiartige Masse darstellt, die sich in Wasser leicht löst und auch bei wiederholtem Abdampfen seine Lös-

Digitized by Google

lichkeit und lackmusröthende Wirkung behält, hat auch schon früher Geiger gefunden. Gleichfalls hat Pelletier bereits angegeben, dass die concentrirte Auflösung des Narkotins in Essigsäure durch Erhitzen sich trübt, so wie Geiger fand, dass die essigsaure Auflösung nur unter Verlust von Essigsäure zur Trockne verdampft werden könne, indem aus dem ersten körnigen Rückstande Wasser nur wenig unzersetztes Narkotinsalz noch ausziehe, und bei neuem Verdampfen dieses alle Essigsäure verliere, so dass zuletzt reines Narkotin zurückbleibe. (*Geiger's Magazin XVII.* 221. *Vergl. XV.* 162).

Nicht nur aus den Versuchen, welche ich unten anführen werde, die, wie bereits bemerkt, schon vor geraumer Zeit von mir unternommen wurden, hatte ich für mich die Ueberzeugung gewonnen, dass das Narkotin wahre Salze bilde, sondern es ist diese Eigenschaft desselben, wie die oben angeführten Versuche ergeben, eine bei uns bekannte Sache (S. auch *Geiger's Handbuch* 3. *Aufl. I.* 583). Diesem gemäss habe ich die vorstehenden historischen Data anzuführen für nöthig erachtet, ohne indess im Geringsten damit die Absicht zu haben, das Verdienst Robiquet's zu schmälern, diesen Gegenstand, der, wie es hervorzugehen scheint, in der angeregten Beziehung noch nicht allgemein bekannt war, speciell hervorgehoben zu haben.

I.

Darstellung des Narkotins und Bemerkung über die Substanzen, welche mit demselben dem Opium durch Aether entzogen werden.

a) Das Narkotin, welches zu den nachfolgenden Versuchen verwendet wurde, war durch Behandeln eines Pfundes gepülverten Opium mit Aether dargestellt worden. Die ersten Auszüge waren röthlichgelb gefärbt, die letzten ungefärbt. Sie wurden sämmtlich in einer Retorte vereinigt und

Digitized by Google

der Aether abdestillirt. Der vierte Theil desselben mochte noch zurück seyn, als eine zähe braune Substanz sich ausschied. Die Aetherflüssigkeit wurde davon abgegossen und in einer Schale dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es schieden sich viele bündel- und sternförmig vereinigte prismatische Krystalle aus, mit noch etwas der oben bemerkten braunen Substanz. Die Krystalle wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt, mit Aether abgespült und dadurch ganz weiss erhalten. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit gab durch ferneres Verdunsten noch mehr Krystalle, welche ebenfalls mit Aether gereinigt und den ersten hinzugefügt wurden. Hiernach betrug die Menge der Krystalle 140 Gran.

b) Die zähe braune Substanz aus a und die Aetherflüssigkeit, aus der sich nichts Krystallinisches mehr abscheiden liess, wurden vereinigt, der Aether durch Wärme davon entfernt und der Rückstand mit Wasser gekocht, welcher sich schwach gelblich färbte. Die Auflösung wurde verdunstet und gab eine braune dickflüssige Masse, in der sich eine krystallinischkörnige Substanz unterscheiden liess.

1) Diese Masse betrug 50 Gran, löste sich in Aether auf und reagirte sauer. Um zu prüfen, ob diese Reaction von einer flüchtigen Säure herrühre, wurde die ganze Masse in eine Retorte gegeben, zugleich mit zwei Unzen Wasser, und dann eine halbe Unze Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat roch unangenehm betäubend und reagirte sauer. Es wurde mit Ammoniak gesättigt und dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es blieb ein in feinen Prismen krystallisirtes Salz zurück, dessen Menge 0,75 Gran betrug.

Dieses Salz löste sich in Wasser auf, reagirte weder sauer noch alkalisch. Salpetersaures Silber brachte in der Auflösung desselben eine weissliche Trübung hervor, und bald sonderten sich in der Flüssigkeit schwärzliche Flocken ab,

Digitized by Google

während sich kleine Gasbläschen entbanden. Salpetersaures Quecksilberoxydul gab eine weisse Trübung, die sich zu graulichten Flocken verdichtete. Essigsaures Blei bewirkte einen weissen Niederschlag. Salzsaurer Baryt brachte eine sehr unbedeutende Trübung hervor, schwefelsaures Kupferoxyd und salzsaures Eisenoxyd erzeugten keine Veränderung. Salzsaures Zinnoxydul erregte eine weisse Trübung.

Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass in der That bei der geprüften Substanz eine flüchtige Säure sich befunden habe, die in die Aetherauszüge des Opiums mit übergeht. Ueber die Natur derselben kann ich aber nach diesen Versuchen mit Bestimmtheit nichts entscheiden. Sie scheint aber weder Essigsäure noch Mekonsäure zu seyn, da die angeführten Reactionen von denen dieser beiden Säuren gänzlich abweichen.

2) Der Rückstand in der Retorte wurde aus derselben ausgeleert und es hatte sich eine harzige Masse darin ausgesondert. Diese wurde von der Flüssigkeit getrennt. Erstere wurde zum Verdunsten hingestellt; letztere folgender Untersuchung unterworfen.

3) Das Gewicht dieser Substanz betrug 20 Gran, sie löste sich in Alkohol, in gewöhnlichem Aether; auch Schwefelsäure nahm sie grösstentheils auf. Ammoniakflüssigkeit färbte sich damit braun.

4) Die ganze Masse wurde jetzt mit verdünnter Schwefelsäure gekocht; diese liess eine braune Substanz ungelöst zurück, welche 12 Gran betrug. Diese war geruchlos, nicht hygroskopisch, im dünnen Ueberzuge durchscheinend glänzend. Ueber der Weingeistflamme wurde sie weich, floss, blähete sich auf und hinterliess eine schwarze Kohle, die noch Spuren von Natronsalz enthielt. Absoluter Aether zeigte auf diese Substanz keine merkliche lösende Wirkung, Alkohol nahm sie leicht auf, diese Auflösung wurde durch Was-

Digitized by Google

ser weisslicht getrübt. In Aetzkalilauge löste sie sich ebenfalls leicht auf. Wasser, Mohnöl und verdünnte Salzsäure wirkten nicht darauf. Diese Substanz war, nach ihren Eigenschaften zu urtheilen, Halbharz, dessen bei seiner Ausziehung aus dem Opium sich zeigende Auflöslichkeit in Aether, so wie nachher in Wasser, durch die übrigen Bestandtheile vermittelt seyn musste.

5) Die obige schwefelsaure Auflösung aus 4, welche das Halbharz zurückgelassen hatte, wurde mit Ammoniak präcipitirt und gab einen Niederschlag, welcher 5 Gran betrug. Aether färbte sich damit gelblich und hinterliess beim Verdunsten einen gelblichen Rückstand, der sich in Alkohol auflöste, beim Verdunsten desselben in kleinen Spiesschen und körnigten Krystallen sich ausscheidend. Die geistige Auflösung dieser Krystalle wurde durch Wasser weisslicht getrübt, welche Trübung durch Aetzkalilauge wieder verschwand. Den Theil, den der Aether in diesem Versuch nicht aufgenommen hatte, verhielt sich übrigens wesentlich wie der oben bemerkte auflösliche Theil. Es lässt sich hieraus schliessen, dass die durch das Ammoniak aus der schwefelsauren Auflösung gefällte Substanz ein Gemenge von vielem Halbharz, Morphium und Narkotin (und vielleicht auch Meconin oder Narcein) sey, deren Vermischung die sonst zum Theil anomal erscheinenden Auflösungsverhältnisse erklären lässt, da bekanntlich nach Orfila's und Geiger's Versuchen das Morphium durch Gegenwart von Narkotin in Aether löslich wird. Auch hielt die schwefelsaure Ammoniakflüssigkeit, aus welcher das obige Gemisch abgeschieden war, noch einen Theil desselben aufgelöst. Denn als diese Salzflüssigkeit zur Trockne verdunstet worden war, so hinterliess sie eine Salzmasse, die mit Alkohol behandelt wurde, und die geistige Auflösung gab nach Abrauchen eine krystallinisch-körnige schmierigte Masse, die sich in Alkohol wieder völlig auflöste, in welcher Wasser aber einen bräunlich harzigen

Digitized by Google

Bodensatz bewirkte, der in verdünnter Kalilauge wieder aufgenommen wurde. Die schwefelsaure Ammoniakauflösung enthielt auch etwas Mekonsäure, denn sie wurde durch salzsaures Eisenoxyd merklich roth gefärbt.

6) Nach der Prüfung dieser bei der Destillation in 2 ausgeschiedenen harzartigen Masse bleibt noch die zum Verdunsten hingestellte Flüssigkeit zu untersuchen, in welcher sich die eben erwähnte Aussonderung gebildet hatte.

Diese Flüssigkeit zeigte sich in eine blättrig-körnigte krystallinische bräunliche Masse verwandelt; sie reagirte sauer; Aether löste sie nicht auf, leicht aber Alkohol, eben so Wasser. Die wässrigte Auflösung wurde mit etwas Thierkohle gekocht, und die sehr entfärbte Flüssigkeit zum Verdunsten hingestellt. Es hinterblieb ein durchsichtiger hellgelber Stoff, der sich beim Drücken wie eine zähe gummiartige Substanz verhielt. In der Wärme wurde diese Substanz weich, flüssig, verbrannte unter Aufblähen und Hinterlassung einer dunkelschwarzen Kohle. Alkohol sowohl als Wasser nahmen sie leicht auf. Ammoniak erzeugte in der wässrigten Auflösung einen weissen Niederschlag; salpetersaures Silber und Galläpfeltinctur brachten darin weisslichte Niederschläge hervor, und salzsaures Eisenoxyd sogleich eine intensive rothe Färbung. Ich stehe hiernach nicht an, diese Materie für eine mekonsaure Verbindung zu halten mit einer Substanz, die ich für Morphium ansah. In dem noch übrigen Theil der Flüssigkeit, welcher zwei Drittel des Ganzen betragen mochte, bewirkte Ammoniak auch einen Niederschlag, welcher 1,5 Gran wog, und den ich, wie oben bemerkt, für Morphium hielt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure neutralisirt und dann salzsaurer Baryt hinzugesetzt, wodurch ein Niederschlag von mekonsaurem Baryt entstand, welcher 5 Gran wog. Obwohl nach Robiquet die Mekonsäure keinen Niederschlag in Barytwasser hervorbringen, und

die Fällung der Mekonsäure aus dem Opium durch Barytsalze zu mekonsaurem Baryt durch eine mit der Mekonsäure verbundenen fremden Materie bedingt werden soll, so will ich dieses Verhalten zwar nicht in Abrede stellen, da ich hierüber keine Versuche angestellt habe, und bin auch weit davon entfernt, die Angaben Robiquet's dieserhalb in Zweifel zu ziehen: dass ich aber die hier geprüfte Substanz für mekonsaures Morphium ansehe, dazu hielt ich mich berechtigt durch die Uebereinstimmung der Eigenschaften, welche sie mit denen zeigt, welche Robiquet vom mekonsauren Morphium angegeben hat, durch das Verhalten gegen Eisensalze und die Abscheidung von Morphium daraus. Die Reaction der Eisensalze deutet auch darauf hin, dass der durch den salzsauren Baryt bewirkte Niederschlag mekonsaurer Baryt sey.

c) Der in b mit Wasser erschöpfte Theil des Aetherauszugs des Opiums wurde mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol färbte sich gelblich und es schieden sich weisse Flocken ab beim Erkalten desselben. Die Behandlung mit Alkohol wurde daher so oft wiederholt, bis sich derselbe beim Erkalten nicht mehr trübte. Diese flockigte Aussonderung wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet. Sie zeigte in diesem Zustande eine weisse Farbe, war körnigt-krystallinisch und wurde noch für Narkotin gehalten, dessen Menge 25 Gran betrug.

d) Die geistige Auflösung aus c hinterliess nach Entfernen des Alkohols einen braunen schleimigen mit vielen weissen körnigten und glatten vierseitigen Prismen vereinigten Stoff. Dieser roch süsslich betäubend nach Opium, reagirte sauer und war in Wasser unauflöslich. Alkohol und Aether färbten sich damit in der Kälte röthlichgelb und liessen eine weisse flockigte krystallisirte Substanz zurück, die sich wie Narkotin verhielt.

Terpentinöl wirkte sehr stark auflösend auf diesen Stoff und färbte sich damit dunkelbraun. Verdünnte Schwefelsäure wirkte ebenfalls auflösend darauf, und die Auflösung gab nach Neutralisiren mit Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag.

In verdünnter Ammoniakflüssigkeit vertheilte sich diese Substanz und wurde gelblichweiss. Das Ammoniak hatte aber auch etwas aufgelöst, denn durch Säuren wurde darin ein flockigter Niederschlag bewirkt. Aetzkaliflüssigkeit verhielt sich eben so.

1) Die ganze noch übrige Masse wurde jetzt mit Wasser und Schwefelsäure in eine Retorte gegeben und eine Unze Flüssigkeit überdestillirt. Das Destillat reagirte sauer, roch betäubend und gab mit Ammoniak gesättigt und durch Verdunsten der Flüssigkeit eine körnigte Salzmasse, die sich in Wasser auflöste. Diese Auflösung wurde durch salpetersaures Silberoxyd und essigsaures Bleioxydul getrübt, durch essigsaures Eisen aber nicht verändert. Es war also dieselbe Säure hier gegenwärtig, der schon oben gedacht wurde.

2) Der in der Retorte befindliche Rückstand bestand aus einer hellen braunen Flüssigkeit, in welcher eine balsamartige Substanz verbreitet war, die Flüssigkeit wurde von letzter abgesondert und mit Ammoniak übersättigt, wodurch ein gelblichweisser Niederschlag entstand, der sich zu einer harzartigen Masse zusammenballte und den wir noch für Narkotin ansahen.

Dieses wurde in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst. Es entstand eine hellbräunliche Flüssigkeit, welche, dem Verdunsten überlassen, nicht krystallisirte. Der Rückstand war in Wasser auflöslich.

3) Die balsamartige Substanz, von der die schwefelsaure Auflösung abgeschieden worden war, wog 400 Gran. Diese war rothbraun, in dichter Masse schwarzbraun, fast geruch-

los und von zäher Consistenz. Absoluter Aether und absoluter Alkohol bewirkten eine völlige Auflösung dieses Stoffs; gewöhnlicher Aether und gewöhnlicher Alkohol wirkten schwächer darauf. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure zeigten selbst in der Wärme wenig Wirkung; die sauren Flüssigkeiten wurden durch Ammoniak nur schwach getrübt. Alkalien wirkten im höheren Grade auf diese Substanz; diese Auflösungen wurden durch Neutralisiren mit Salzsäure stark weiss getrübt.

Dieser Stoff hat demnach die Eigenschaften eines Weichharzes oder Balsams.

e) Was endlich der Alkohol in b nicht aufgenommen hatte, enthielt etwas kautschukartige Materie.

Ich habe absichtlich die Details der Analyse des Opiumsauszuges mit Aether angegeben. Sie zeigen, dass Narkotin und Opiumbalsam die Hauptsubstanzen sind, die der Aether aus dem Opium aufnimmt. Dass sich das Narkotin aus dem Aetherauszuge durch Verdunsten desselben zwar zum grössten Theil ausscheidet, dass aber auch ein nicht unbedeutender Theil bei dem Halbharze und der balsamartigen Materie sich findet. Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, dass neben den erwähnten Stoffen auch ein geringer Antheil mekonsaures Morphium durch den Aether aus dem Opium abgeschieden wird und endlich wahrscheinlich noch eine andere Säure sich im Opium findet, welche noch eine besondere Prüfung bedarf.

Ich bin seit geraumer Zeit mit einer neuen Analyse des Opiums beschäftigt. Nach deren Beendigung erst wird es mir möglich seyn, über die von Pelletier, Dublanc und Couerbe gefundenen neuen Stoffe reden zu können. Es ist möglich, dass die oben als mekonsaures Morphium berührte Substanz, und die letzten mit den harzigen Stoffen verbun-

denen für Narkotin genommenen Antheile dabei in Betracht kommen, worüber aber nichts bestimmt werden kann, da die Darstellung der neuen Stoffe von ihren Entdeckern nicht angegeben worden ist.

II.

Versuche mit Narkotin.

Das zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Narkotin war durch Behandeln des Opiums mit Aether dargestellt worden, wie ich zuvor beschrieben habe. Es bildete weisse durchsichtige dünne, mitunter einen halben Zoll lange Prismen; an der Luft wurden sie nach einiger Zeit opak.

Narkotin und Wasser.

1) 10 Gran feingepülvertes Narkotin wurden mit 500 Gran Wasser einige Tage unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Schon der Anblick des Narkotinpulvers zeigte, dass sich davon nicht merklich konnte aufgelöst haben, indessen wurde die abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale verdunstet. Der hinterbliebene Rückstand war aber so unbedeutend, dass dadurch kein merklicher Ausschlag auf der Wage hervorgebracht wurde, und er höchstens 0,002 Gran betragen konnte. Man kann annehmen, dass das Narkotin gegen 25000 Theile Wasser von 15° R. zur Auflösung erfordert.

2) 10 Gran gepülvertes Narkotin wurden mit 1 Unze Wasser eine Stunde lang gekocht unter Ersetzung des verdunsteten Wassers. Auch hier zeigte der Anblick, dass eine nur unbedeutende Menge Narkotin sich aufgelöst haben konnfe, denn die abfiltrirte Flüssigkeit liess beim Verdunsten kaum 0,07 Gran Rückstand, so dass man annehmen kann, dass 1 Theil Narkotin 7000 Theile siedendes Wasser zur Auflösung bedarf.

Nach Derosne soll das Narkotin in kaltem Wasser gar nicht, wohl aber in 400 kochendem Wasser löslich seyn. Sertürner und Duflos geben an, dass es auch in kochendem Wasser unlöslich sey. Meine Versuche ergeben, dass das Narkotin zu den in kaltem Wasser höchst schwerlöslichen Körpern gehöre, fast so gut wie unlöslich darin sey, dass es auch in kochendem Wasser sehr wenig sich auflöse, aber nicht absolut unlöslich darin genannt werden könne.

Narkotin und Alkohol.

1) 10 Gran Narkotinpulver wurden mit 30 Gran Alkohol, von 77 Procent, eine geraume Zeit geschüttelt. Nach Abfiltriren des Unaufgelösten wurde die Flüssigkeit verdunstet und hinterliess einen Rückstand, der 0,1 Gran wog. 1 Theil Narkotin erfordert hiernach 300 Theile Alkohol von 77 % zur Auflösung.

2) Dieselbe Menge Narkotin wurde mit Alkohol von 77 % einige Zeit im Kochen erhalten. 90,7 Theile der Auflösung wurden verdunstet, sie hinterliessen einen Rückstand von 0,7 Gran. Hiernach löst sich 1 Theil Narkotin in 128 Theilen siedendem Alkohol von 77 %.

3) Es wurden 30 Gran absoluter Alkohol mit Narkotinpulver unter öfterm Umschütteln mehre Tage in Berührung gelassen. Die abfiltrirte Auflösung hinterliess beim Verdunsten 0,5 Gran. Hiernach löst sich 1 Theil Narkotin in 60 Theilen absolutem Alkohol.

4) Um zu versuchen, ob auch der absolute Alkohol in der Hitze eine grössere Auflösungskraft auf das Narkotin besitze, wurden 20 Gran des letztern mit einer hinreichenden Menge absolutem Alkohol gekocht. Ein Theil der heissen Auflösung wurde schnell in ein zuvor tarirtes Schälchen gegossen und so gewogen. Die Menge der Auflösung

Digitized by Google

betrug 105 Gran. Nach dem Verdunsten hinterblieben 7 Gran Narkotin. Folglich ist 1 Theil Narkotin in 12 Theilen absolutem Alkohol in der Siedhitze auflöslich.

Die Stärke des Alkohols und die Temperatur hat also einen wesentlichen Einfluss auf die Auflöslichkeit des Narkotins in Alkohol. Nach den Angaben von Derosne soll sich das Narkotin in 100 kalten und in 24 heissen Weingeist auflösen, und nach Merck soll es in 120 Theilen Alkohol von 96 $\frac{0}{0}$ in der Kälte löslich seyn. Da bei den Versuchen Derosne's der Procentengehalt des Alkohols nicht angegeben ist, so können wir diese nicht in genau vergleichende Betrachtung ziehen. Wenn wir aber unsere Versuche mit Alkohol von 77 $\frac{0}{0}$ und absolutem Alkohol und die von Merck mit Alkohol von 96 $\frac{0}{0}$ vergleichen, so ergiebt sich daraus, wie ungemein gross der Unterschied in der Auflöslichkeit des Narkotins in Alkohol ist je nach der verschiedenen Stärke desselben. Dieses wird uns weniger verwundern, wenn wir erwägen, dass dasselbe von kaltem absoluten Alkohol nur 60, von kaltem Wasser aber 25000 Theile erfordert, mithin ein geringer Zusatz von Wasser zum Alkohol dessen Capacität für das Narkotin bedeutend vermindern muss.

Narkotin und Aether.

1) 30 Gran gewöhnlicher Aether von 0,730 spec. Gew. hatten durch halbstündiges Schütteln mit Narkotinpulver 0,6 Gran desselben aufgelöst. Hiernach sind zur Auflösung von 1 Theil Narkotin 50 Theile Aether von 0,730 spec. Gew. erforderlich bei 15° R.

2) Derselbe Versuch wurde mit 30 Gran absolutem Aether angestellt. Es ergab sich, dass 1 Theil Narkotin in 33 Theilen absoluten Aether sich auflöst.

3) Um zu sehen, in wie weit durch Wärme die Auflösungskraft des Aethers gegen das Narkotin erhöhet werde, wurde

Digitized by Google

Aether von 0,730 spec. Gew. mit Narkotinpulver unter abwechselndem Umschütteln im Sieden erhalten; von der Auflösung wurde dann schnell ein Theil in ein zuvor tarirtes Glas gegossen, die Menge der Auflösung gewogen, der Aether durch Erwärmen aus dem Glase verdunstet und dann das Gewicht des zurückbleibenden Narkotins bestimmt. 45,5 Gran der Auflösung hinterliessen auf diese Weise 1,5 Narkotin, mithin bedarf 1 Theil Narkotin 29 Theile Aether von 0,730 zur Auflösung bei der Siedhitze dieses Aethers.

4) Derselbe Versuch wurde mit absolutem Aether und Narkotin wiederholt. 40 Gran der siedenden Auflösung hinterliessen nach Verdunsten des Aethers 2 Gran Narkotin, folglich erfordert 1 Theil Narkotin 19 Theile absoluten Aether zur Auflösung bei der Temp. seiner Siedhitze.

Wasserhaltiger und absoluter Aether üben also in der Kälte wie in der Wärme eine sehr verschiedene Auflösungskraft auf das Narkotin aus. Sie verhalten sich hierin dem absoluten und wasserhaltigem Alkohol ähnlich. Der siedende absolute Aether löst aber weniger Narkotin als der siedende absolute Alkohol, obwohl in der gewöhnlichen Temperatur das Verhalten beider Flüssigkeiten gegen das Narkotin umgekehrt ist. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens dürfte wohl nur in der verschiedenen Siedetemperatur beider Flüssigkeiten gesucht werden, die bekanntlich beim Alkohol weit höher ist als beim Aether.

Nach Henry soll sich das Narkotin in 90 Aether auflösen; nach Geiger hingegen soll es in 40 kochenden Aether von 0,725 spec. Gewicht sich auflösen, und bei 6° R. Erkältung dieser Lösung so weit auskrystallisiren, dass nur noch 1 Narkotin in 100 Aether gelöst bleibt. Diese Angabe mit den von mir bei Aether von 0,730 spec. Gew. erhaltenen Resultaten verglichen, zeigt einige Abweichungen, die indess sich wohl

Digitized by Google

erklären lassen dürften, wenn man die verschiedenen Methoden vergleicht, die zur Darstellung der siedenden ätherischen Auflösung angewendet wurden. Geiger nahm 3 Gran Narkotin und erhitzte damit 24 Gran Aether zum Sieden und setzte nun nach und nach so viel Aether hinzu, bis in der Siedhitze eine klare Auflösung entstand, wozu 120 Gran Aether erforderlich waren. In meinen Versuchen war eine überschüssige Menge Narkotin mit dem siedenden Aether in Berührung. Es ist aus Versuchen mit mehren andern Körpern bekannt, dass auf diesen beiden verschiedenen Wegen nicht immer gleiche Resultate erhalten werden, im letztern Falle aber in der Regel die Auflösungen gesättigter erscheinen. Der Unterschied in der Angabe der Auflöslichkeit in kaltem Aether scheint zwar bedeutender, aber dürfte ebenfalls keinen Widerspruch begründen. Erstens war bei Geiger's Versuchen die Temp. 6° R., bei meinen Versuchen betrug sie 15° R., eine Differenz, wodurch die Auflöslichkeit schon eine bedeutende Veränderung erleiden kann, wie dieses aus dem Verhalten der Auflöslichkeit anderer Körper sattsam bekannt ist. Zweitens sind auch bei unsern Versuchen verschiedene Methoden angewendet worden. Bei meinen Versuchen wurde Narkotinpulver im Ueberschuss mit Aether in Wechselwirkung erhalten. Bei Geiger's Versuchen wurde aber eine heiss bereitete Auflösung dem Erkalten und Auskrystallisiren überlassen, und nun der Gehalt der von den Krystallen entfernten Flüssigkeit auf Narkotin geprüft. Es dürfte eine von den Krystallen unter solchen Umständen abgegossene Flüssigkeit nicht mehr eine bei der gegebenen Temperatur gesättigte Auflösung seyn.

Verhalten des Narkotins gegen reagirende Papiere.

Es wurde Narkotin mit Weingeist und Wasser gekocht und in beide Flüssigkeiten Streifen von Lackmuspapier und

Curcumäpapier eingetaucht. Das Curcumäpapier hatte sich nach 24 Stunden nicht verändert, auch beim Lackmuspapier war keine deutliche Reaction zu erkennen; zwar schien es einen entfernten Stich ins Röthliche angenommen zu haben; als es aber durch Pressen zwischen Papier getrocknet worden war, so war dieses nicht mehr merklich.

Verhalten des Narkotins gegen Aetzkaliflüssigkeit.

10 Gran Narkotin wurden in ein Retörtchen gegeben, ein Drachme Aetzkalilauge und eine Unze Wasser zugefügt; vor die Oeffnung des Retortenhalses wurde ein Streifen Curcumäpapier befestigt und bei mässiger Wärme die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt. Das Curcumäpapier war während der Destillation nicht gebräunt, und auch das Destillat zeigte keine alkalische Reaction. In dem Narkotin findet sich mithin kein flüchtiger alkalischer Stoff.

Die in der Retorte befindliche Flüssigkeit war gelb gefärbt, und heiss filtrirt trübte sie sich beim Erkalten, sie wurde daher nochmals filtrirt, zog sich aber trübe durchs Filter. Sie wurde verdunstet und hinterliess eine zähe krystallinische körnigte gelbliche Masse. Diese löste sich in etwas Wasser nicht völlig auf, sondern erforderte einen grossen Wasserzusatz, ehe eine völlige Auflösung erfolgte. Die Flüssigkeit lief zwar hell durchs Filter, trübte sich aber wieder nach einiger Zeit; auch durch Neutralisiren des Kali entstand eine schwache Trübung und es bildete sich eine geringe krystallinische Ausscheidung.

Dieser Versuch zeigt nun zwar, dass die Alkali-Auflösung nicht merklich auf Narkotin wirkt; indess etwas mehr als blosses kochendes Wasser. Ob das aufgenommene Narkotin aber durch anhaltendes Kochen mit Aetzlauge auch verändert wird, müssen fernere Versuche lehren.

Digitized by Google

Narkotin und Phosphorsäure.

15 Gran Narkotin wurden mit 50 Gran flüssiger Phosphorsäure und 1 Unze Wasser aus einem Retörtchen destillirt. Die Phosphorsäure war mit aller Vorsicht durch den Tubulus in die Retorte gegeben worden. Es wurde eine halbe Unze Flüssigkeit überdestillirt, das Destillat reagirte sauer. Die Auflösung des salpetersauren Silbers wurde dadurch schwach weisslicht getrübt, nach vier und zwanzig Stunden nahm die Trübung eine rothbraune Farbe an und es setzten sich schwärzlichte Flocken ab; salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxydul bewirkten reichliche weisse Niederschläge, salzsaures Eisenoxyd keine merkliche Veränderung. Ein Theil des Destillates wurde mit Ammoniak gesättigt und die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es blieb ein dünner Ueberzug eines in feinen Prismen krystallisirten Salzes zurück. Die Auflösung dieses Salzes in Wasser war neutral, salpetersaures Silber brachte darin einen weissen, dann röthlichbraun werdenden Niederschlag hervor; salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxydul erzeugten starke weisse Niederschläge, salzsaures Eisenoxyd keine merkliche Veränderung. Das Verhalten dieser Säure ist also ganz dem analog, was ich bereits oben bei der Zersetzung des ätherischen Opiumauszuges berührt habe.

Ein anderer Theil des Destillates wurde mit einigen Tropfen Barytwasser gesättigt und der überschüssige Baryt durch hineingeleitete Kohlensäure entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit in einem Uhrgläschen verdunstet. Es blieb eine krystallinische Salzhaut zurück, welche sich in Wasser wieder auflöste und durch Schwefelsäure schwefelsauren Baryt gab. Die bei der Destillation erhaltene Säure hatte also mit dem Baryt ein leichtlösliches Salz gebildet.

Die in der Retorte befindliche phosphorsaure Flüssigkeit wurde dem Verdunsten überlassen; sie trocknete zu einer

Digitized by Google

zähen terpentin- oder pechähnlichen Masse ein, in welcher einzelne prismatische Krystalle verbreitet waren. Wurde dieselbe mit Wasser übergossen, so trübte sich dieses milchweiss, nach einiger Zeit aber und auf Zusatz von mehr Wasser entstand eine vollkommen klare Auflösung, aus welcher Ammoniak einen reichlichen schneeweissen Niederschlag absonderte.

Narkotin und Schwefelsäure.

10 Gran Narkotin wurden in 200 Gran Wasser verbreitet und dann tropfenweise in langen Zwischenräumen Schwefelsäure bis zur Auflösung zugefügt, diese wurde vollkommen und dann dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es entstand durchaus keine Krystallisation, sondern eine zähe gummiartige Masse, die völlig ausgetrocknet copalähnlich und spröde war.

Die vorstehenden Versuche und namentlich die über das Verhalten der Phosphorsäure zum Narkotin scheinen zu beweisen, dass eine Säure noch bei demselben befindlich sey. Es liess sich erwarten, dass diese auf das Narkotin selbst von Einfluss seyn müsse und mehre Eigenschaften desselben dadurch modificirt würden. Um dieses zu prüfen, behandelte ich den Vorrath von Narkotin mit Salzsäure, fällte diese Auflösung mit Ammoniak, sammelte den gewaschenen Niederschlag auf einem Filter, trocknete denselben in gelinder Wärme und kochte ihn mit Alkohol, worin er sich auflöste und worauf die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde. Es bildete sich eine aus kleinen Krystallen bestehende Masse, durch Umkrystallisiren derselben wurden grössere Krystallen erhalten, die platte sternförmig zusammengehäufte vierseitige Prismen darstellten. Ich betrachtete diese als Narkotin ohne einen Gehalt an Säure. Es wurden damit nachstehende Versuche angestellt.

Digitized by Google

Säurefreies Narkotin und Pigmente.

In einer weingeistigen Auflösung dieses Narkotins wurde Curcumäpapier und Lackmuspapier einige Zeit eingetaucht erhalten. Die Reagenzpapiere zeigten nicht die mindeste Veränderung.

Auf Curcumäpapier, Lackmuspapier und schwachgeröthetes Lackmuspapier wurde ein Tropfen Wasser gebracht und etwas gepülvertes Narkotin darauf gestreuet. Auf den beiden ersten war keine merkliche Veränderung wahrzunehmen, das letzte aber hatte sich merklich wieder gebläuet, doch war ein Stich ins Rothe noch sehr deutlich zu erkennen.

Säurefreies Narkotin und Wasser.

1) Es wurde eine Quantität Wasser mit diesem Narkotin unter öfterem Umschütteln mehre Tage in Berührung gelassen. 300 Gran dieser Auflösung hinterliessen nach Verdunsten 1,2 Gran Narkotin. Hiernach würde das Narkotin 1500 Wasser von 15° R. zu seiner Auflösung bedürfen.

2) Eine überschüssige Menge Narkotin wurde mit Wasser einige Zeit im Sieden erhalten. Dann wurden 300 Gran der Flüssigkeit verdunstet, die 0,5 Gran Rückstand gaben. Es war mithin 1 Theil Narkotin in 600 Theilen kochenden Wasser aufgelöst worden.

Säurefreies Narkotin und Alkohol.

1) Es wurde Alkohol mit gepülvertem Narkotin geschüttelt. Nach mehrmaliger Berührung wurde die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten abgegossen und verdunstet. Es hinterblieben von 31 Gran der Auflösung 1,5 Gran Narkotin. 1 Theil Narkotin war mithin in 19,3 Alkohol bei 16° R. löslich.

2) 24 Gran einer Auflösung von Narkotin in Alkohol von 75 % durch anhaltendes Kochen bereitet, gaben durch Verdun-

sten 4 Gran Rückstand. Folglich erforderte 1 Theil Narkotin 5 Theile dieses Alkohols zur Auflösung.

3) Dieselben Versuche wurden mit absolutem Alkohol angestellt. Das Resultat war, dass 1 Theil Narkotin zur Auflösung erfordere 11,9 Alkohol bei 16° R. und nur 2 Theile Alkohol bei der Siedetemperatur desselben.

Säurefreies Narkotin und Aether.

1) Eine Quantität Aether von 0,730 spec. Gew. wurde mit einer überschüssigen Menge Narkotinpulver mehre Tage in Berührung erhalten. 42 Gran der Auflösung wurden verdunstet und hinterliessen 2 Gran Rückstand. 1 Theil Narkotin löst sich mithin in 20 Theilen Aether von 0,730 spec. Gew. bei 15° R. auf.

2) Es wurde jetzt eine concentrirte Auflösung des Narkotins in Aether von 0,730 spec. Gew. bei der Siedetemperatur desselben bereitet. Von dieser Auflösung wurden 19,5 Gran verdunstet, die 1,5 Gran Rückstand hinterliessen. 1 Theil Narkotin erfordert mithin 12 Theile dieses Aethers zu seiner Auflösung.

3) Dieselben Versuche wurden mit absolutem Aether angestellt. Das Resultat war, dass 1 Theil Narkotin in 15 Theilen absolutem Aether bei 15° R. sich auflöst und in 12 Theilen dieses Aethers bei der Siedetemperatur desselben.

Die Resultate dieser Versuche bieten einen sehr grossen Unterschied dar von jenen, die mit dem Narkotin erhalten wurden, welches unmittelbar durch Behandlung des Opiums mit Aether dargestellt war, ohne dasselbe nachher in Säuren aufzulösen und zu präcipitiren. Auffallend ist es, dass nachdem das Narkotin dieser letzten Behandlung unterworfen wurde, dasselbe in allen Medien leicht auflöslicher sich zeigt, als wenn es noch mit der problematischen Säure verbunden ist.

Digitized by Google

Ich bemerke, dass schon mehre Chemiker auf eine Säure im Opium aufmerksam machten, die weder Mekonsäure noch Essigsäure, noch Salzsäure, noch Apfelsäure zu seyn scheint. Ich will nur die Beobachtungen von Merck (*Geiger's Magaz. XV.* 153) anführen. Dieser behandelte Opium nach Robiquet's Verfahren mit concentrirter Kochsalzlösung u. s. w. Der dadurch erhaltene Opiumauszug hinterliess durch Verdunsten eine Masse, die mit Weingeist ausgezogen wurde. Diese Masse wurde wieder mit starkem Weingeist ausgezogen, dann verdunstet mit Wasser behandelt und diese letzte Auflösung nach Filtriren mit Aetzkaliflüssigkeit übersättigt, von den ausgeschiedenen Substanzen getrennt, neutralisirt, und dann mit basisch-essigsaurem Blei versetzt. Der Niederschlag wurde in Wasser verbreitet, mit Hydrothionsäure zersetzt, von dem Schwefelblei die Flüssigkeit abfiltrirt und verdunstet, wobei sich Krystalle ausschieden, die aus Narkotin bestanden, das in der Opiumsäure aufgelöst war. Die verdünnte Säure war gelbbraun, röthete Lackmus, salpetersaures Silber verursachte darin einen Niederschlag, Eisenoxydauflösung brachte keine bemerkenswerthe Veränderung, Kalkwasser und essigsaures Blei gaben Niederschläge damit. Die Säure war gelbbraun und enthielt wahrscheinlich noch anhängenden Extractivstoff. Merck hält diese Säure für eine der Gallussäure oder Apfelsäure ähnliche, und glaubt, dass sie wahrscheinlich ein Produkt der Bereitung des Opiums sey. Durch Erhitzen in einem Retörtchen ging blos eine fadeschmeckende Flüssigkeit über, die keine Spuren Säure zeigte. Ausserdem führt Merck an, dass die Mekonsäure beim Abrauchen ihrer Auflösung etwas sich zu verflüchtigen scheine, weil die aufsteigenden Dämpfe einen stechenden Geruch besitzen.

Auch Biltz sagt in seiner trefflichen Analyse des Opiums (*Trommsd. N. J. XXIII.* 2. *St. S.* 245 *u. s.* f.) ausdrücklich, dass das Opium keine Essigsäure und auch Phosphorsäure in

Digitized by Google

nur sehr geringen Spuren enthalte, dass aber eine andere Säure darin auch sich finde, von der es noch nicht ausgemacht, ob sie für Apfelsäure zu halten sey.

Diese Säure, welche Merck und Biltz anführen, kann wohl nicht mit der für identisch gehalten werden, die ich nach obiger Angabe aus dem Narkotin erhielt, und da letztere gegen salzsaures Eisenoxyd sich ganz abweichend von der Mekonsäure verhält, so kann sie auch nicht für solche gelten, wenn die Mekonsäure auch, wie Merck angiebt, mit Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Ich enthalte mich indess für jetzt, über diese Sache ein bestimmtes Urtheil abzugeben. So viel dürfte aber daraus hervorgehen, dass das Narkotin wenigstens zum grossen Theil im Opium mit einer Säure verbunden enthalten ist, und dass dasjenige, welches durch Behandeln des Opiums mit Aether und dem Aether-Auszuge herauskrystallisirt, noch etwas von dieser Säure enthält. Ist diese Säure endlich eine flüchtige Pflanzensäure, so dürfte es wahrscheinlich seyn, dass das Narkotin gegen dieselbe sich ähnlich verhält wie gegen Essigsäure, welche, wie Geiger gefunden hat, durch wiederholtes Abdampfen der essigsauren Auflösung und Auflösen des Rückstandes geschieden wird, und dass eine solche Scheidung des Narkotins von der damit im Opium verbundenen Säure schon durch das Verdampfen des Aetherauszuges zum Theil bewirkt wird, aus welchem das Narkotin durch Verdunsten sich abscheidet. Weitere Versuche müssen hierüber uns erst genauere Aufklärung geben; ich hoffe dazu beizutragen, sobald es Zeit und Umstände erlauben. Ich stimme ganz meinem Freunde Biltz bei, welcher in seiner oben angeführten lehrreichen Arbeit über das Opium S. 291 sagt: „Die chemische Geschichte des Opiums ist überhaupt höchst lehrreich; sie zeigt recht deutlich, dass die Auffindung der Wahrheit nicht immer Sache des Einzelnen ist. Wir sehen alle wohl die blauen Berge, hinter welchen das Land der Ent-

Digitized by Google

deckungen liegt, aber es gelingt nicht leicht dem einsamen Wanderer sie zu übersteigen; gelang es ihm aber auch, so war es fast immer auf den Fussstapfen der Vorgänger, und endlich sehen sich mehrere von verschiedenen Seiten zugleich am Quell der Ueberraschung angelangt."

Analyse eines Narkotinsalzes.

Die vorstehenden Versuche über das Verhalten des Narkotins gegen Säuren zeigen zur Genüge, dass dasselbe mit Säuren eine wahre chemische Verbindung eingehe. Um darüber einen vollgültigen Beweis zu liefern, unternahm ich in Gesellschaft des Herrn Th. Gruner eine Analyse des schwefelsauren Narkotins. Wir stellten dieses Salz mit dem letztgenannten säurefreien Narkotin dar, indem etwas verdünnte Schwefelsäure mit einer überschüssigen Menge Narkotin behandelt wurde. Die Auflösung wurde dem freiwilligen Verdunsten überlassen und bildete durchaus keine Krystalle, sondern gab eine weisse, schwach ins Gelbliche spielende, zu dünnen Fäden ausziehbare, durchsichtige, gummiartige Masse, die erst nach längerer Zeit erhärtete. 8 Gran dieses Salzes im wasserleeren Zustande wurden in Wasser aufgelöst und mit salzsaurem Baryt versetzt. Der entstandene Niederschlag von schwefelsaurem Baryt zeigte 0,857 Schwefelsäure an. Hiernach bestanden die zerlegten 8 Gran aus:

Narkotin . .	7,143
Schwefelsäure .	0,857
	8,000.

Folglich enthalten 100 dieses Salzes:

Narkotin .	89,500
Schwefelsäure	10,500
	100.

Nach dieser Analyse verbinden sich 100 Narkotin mit 11,722 Schwefelsäure. Das Resultat dieser vor sechs Jahren

angestellten Analyse stimmt also sehr mit dem überein, welches Robiquet in der zuvor angeführten Abhandlung angiebt. Ich bemerke deshalb ausdrücklich, dass ich die von mir angeführten Data genau aus den mir zur Seite liegenden Dictaten ausgezogen habe, die Herr Th. Gruner eigenhändig nach unsern Versuchen aufgeschrieben hat, und die ich in seiner Handschrift noch aufbewahre. Ich hoffe bald im Stande zu seyn, eine neue Analyse des Opiums mittheilen zu können, wobei ich die Verhältnisse des Narkotins sowohl als wie die der darin neuentdeckten Körper einer neuen Prüfung unterwerfen werde.

Ueber die Rinde der Granatwurzel in chemischer und medicinischer Beziehung und über das Granatin;

von

Latour de Trie *).

Unter der grossen Menge von Arzneymitteln, welche gegen den Bandwurm angewendet wurden und noch werden, scheint die Granatwurzelrinde (*Cortex radicis Punicae Granati, Ecorce de racine de grenadier*) die höchste Stelle einzunehmen.

Bernardino Antonio Gomez, Leibarzt des Königs von Portugal, brachte dieses, von den Indianern bereits mit Erfolg angewandte Mittel, zuerst nach Europa **). In Frank-

*) Journ. de Pharmacie XVII. 503.

**) Die Anwendung der Granatwurzelrinde als Abtreibungsmittel des Bandwurms fällt schon in die frühesten Zeiten. Man fand nämlich, dass einzelne Stücke eines lebenden Bandwurms in die Abkochung dieser Rinde geworfen, in wenigen

reich hat man diese Wurzel erst seit dem Jahre 1810 in Anwendung gebracht, ob man zwar sie früher schon kannte.

Die Rinde der Granatwurzel ist von aussen gelblichgrau oder auch aschfarben *), inwendig gelb und von adstringirendem Geschmack; durch diese Charaktere unterscheidet sie sich von der Buxrinde, welche blassgelb aussieht, etwas schwammig ist und sehr bitter schmeckt. Die Wurzel der Berberitze, die wohl auch schon, wie die letztere, statt der Granatrinde verkauft worden, ist etwas biegsam und hat einen schwach faserigen Bruch. Zwischen den Zähnen fasert sie sich, färbt dabei den Speichel gelb und hat einen bittern Geschmack, der weder scharf noch adstringirend ist. Es scheint, als ob die Granatwurzelrinde durchs Alter an adstringirendem Geschmack zunimmt, wenigstens glaubt der Verf. dies beobachtet zu haben. Er fand, dass Rinden, welche seit einem Jahre gesammelt worden, äusserlich gelblichgrau, innen gelb waren und einen eigenen aromatischen theeähnlichen Geruch, wenig adstringirenden, aber bittern Geschmack besassen, dass das davon bereitete wässrige Infusum goldgelb gefärbt war und den eigenthümlichen Theegeruch besass; dagegen sahen alte Rinden aussen aschgrau, innen weniger ausgezeichnet gelb aus, Geruch war kaum wahrnehmbar, Geschmack weniger bitter, dagegen sehr adstringirend. Das wässrige *Infusum* war röthlichgelb und roch nach Pflaumen **).

Minuten convulsivisch starben. Diese Wirkung soll unter andern auch dem muhamedanischen Mönche Azim Schah bekannt gewesen seyn (S. Archiv XX. 104). Buchanan wandte sie zuerst in England, Gomez in Spanien mit Erfolg gegen den Bandwurm an. S. Martius das Neueste aus der Pharmacognosie. Nürnberg 1830. Vergl. auch Magaz. XII. 25. u. XX. Archiv XVIII. 289. Schon Dioskorides kannte sie. d. Red.

*) S. jedoch weiter unten.

**) Nach Pichonier soll die getrocknete Wurzel weniger

Ob zwar eine Betrügerei durch Substituiren der Buxrinde nur selten vorkommen dürfte, so ist dagegen die mit Berberitzwurzel schon öfterer beobachtet worden. Die angezeigten Charaktere reichen jedoch hin, diese Betrügerei zu entdecken, und die hier folgenden chemischen Verhältnisse dürften im Stande seyn, alle Zweifel zu lösen. Der Verf. bereitete wässrige Aufgüsse beider Wurzelrinden, ½ Drachme auf 3 Unzen Wasser und fand folgende Erscheinungen:

	Granatwurzelrinde.	Berberitzwurzelrinde.
Leimlösung:	Gelblichweisser Niederschlag.	Nichts.
Sublimat:	Augenblicklich gelblichweisser Niederschlag.	Kaum eine Färbung.
Bleiessig:	Copiöser gelblicher Niederschlag. Vollständige Entfärbung der Flüssigkeiten.	Flokiger graulicher Niederschlag.
Alaun:	Grünlich - gelber Niederschlag.	Flockiger graulicher Niederschlag.
Weinsaures Eisen:	Dunkelschwarzer Niederschlag.	Nichts.
Kali und Ammoniak:	Veränderung der Farbe ins Purpurrothe.	Nichts.

Beim Zusammengiessen beider Aufgüsse entsteht sogleich Trübung und ein hellbrauner Niederschlag.

Diese Angaben weichen von denen Godefroy's ab, was

wirksam seyn als die frische. Boili giebt an, dass die zolldicken Wurzeln junger, in Gebirgsgegenden wachsender Bäume die wirksamsten seyen.

d. Red.

den Verf. glauben lässt, dass G. mit falschen Rinden operirt hat *).

Aether zog aus der Granatwurzelrinde Chlorophyll, Wachs und einen harzigen Stoff aus.

Der erste mit Alkohol à 40° bei gewöhnlicher Temperatur aus der mit Aether behandelten Rinde erhaltene Auszug war schön rothgelb, gab nach Verdampfen des Alkohols eine gelbe glänzende Masse, die bei der Lösung in Wasser starke Trübung verursachte und ein Harz zurückliess, welches dem mit Aether erhaltenen vollkommen ähnlich war. Der zweite mit 40gradigen Alkohol ebenfalls kalt bereitete Auszug war schwach orange gefärbt, und lieferte, nachdem der Alkohol abdestillirt worden, eine krystallinische Masse, die mit kaltem, dann mit kochendem Alkohol behandelt in schönen seidenglänzenden Büscheln krystallisirte. Dieser Substanz hat der Verf. den Namen Granatin (*grenadine*) gegeben, wir werden weiter unten noch davon sprechen. Kochender Alkohol zog aus der bisher behandelten Rinde noch Harz, Gallussäure und Gerbestoff, so wie auch etwas Granatin aus. Die von der Ausscheidung des Harzes und des Granatins zurückgebliebenen Flüssigkeiten enthielten ebenfalls Gallussäure und Gerbestoff.

Wasser lieferte aus der durch Aether und Alkohol erschöpften Rinde ein Extract, welches beim Ausziehen mit Alkohol eine kleine Quantität Granatin, nebst fettiger Materie, Gallussäure und Harz gab.

Die umgekehrte Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether lieferte ganz ähnliche Resultate. Gallussäure, Gerbestoff und Harz so wie alles Granatin war in den wässrigen Auszügen enthalten, aus welchen letzteres durch Abdampfen

*) S. Magaz. für Pharmac. Bd. XXII. S. 22.

d. Red.

Digitized by Google

und wiederholte Behandlung mit 30 und 40gradigem Alkohol angestellt wurde.

Kochender Alkohol entzog der durch Wasser erschöpften Rinde nur Wachs und Chlorophyll.

Nach dieser Untersuchung, welche von der von Mitouart *) bekannt gemachten in ihren Resultaten abweicht, enthält die Granatwurzelrinde:

1) Wachs,
2) Chlorophyll,
3) Harz (sehr reichlich),
4) Gallussäure,
5) Gerbestoff,
6) Granatin,
7) Fettige Materie.

Das Granatin ist in seinem reinen Zustande weiss, geruchlos und schmeckt schwach süsslich. Je nach dem Grade seiner Reinheit krystallisirt es körnig, warzenförmig, büschel- oder sternförmig. Ganz rein erscheint es in nadelförmigen, von verschiedenen Punkten strahlenartig auslaufenden feinen Krystallen. Auf glühender Kohle brennt es und riecht dabei wie verbrennendes Brod.

In einer Glasröhre schwach erhitzt schmilzt es und nimmt beim Erkalten ein strahliges Gefüge an; in stärkerer Hitze stösst es einen dicken Rauch aus, der sich an kalte Gegenstände krystallinisch niederschlägt. Es hinterlässt dabei kaum eine Spur Kohle.

Es reagirt weder sauer noch alkalisch, löst sich in kaltem Wasser in allen Verhältnissen; in 40gradigem Alkohol ist es schwerlöslich bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen leichtlöslich in der Wärme, beim Erkalten sich ausscheidend.

---

*) S. die am Schluss angehängte Note. d. Red.

Salpetersäure löst es mit schwacher Farbenveränderung auf; bei längerer Einwirkung dieser Säure in der Wärme bildet sich Apfelsäure (? d. Red.), nimmt man mehr als 4 Theile Säure auf einen Theil Granatin, so erhält man Kleesäure.

Schwefelsäure löst das Granatin mit gelber Farbe auf. In der Hitze bildet sich dabei Wasser und ein kohlenartiger, der Humussäure vielleicht analoger Körper.

Salzsäure löst dasselbe nicht so leicht, aber doch vollständig und ohne Farbenveränderung. Wird die Auflösung verdampft, so bleibt eine krystallinische Masse zurück, die keine Veränderung erlitten zu haben scheint.

Essigsäure verhält sich ähnlich.

Kali und Ammoniak lösen das Granatin ohne weitere Veränderung als die der Farbe.

Die Lösung des Granatins (in Wasser) wird präcipitirt durch Bleiessig, Eisensalze bewirken keine Veränderung.

Das Granatin ist nicht gährungsfähig.

Die Elementarzusammensetzung des genannten Körpers ist:

Kohlenstoff . .	38,16
Sauerstoff . .	53.85
Wasserstoff .	6,86
Stickstoff . .	1,13.

Der schwache Geschmack des Granatins spricht nicht zu Gunsten seiner medicinischen Wirksamkeit, obwohl der Verf. sich anfangs schmeichelte, darin die Summe der wurmtreibenden Kraft der Rinde vermuthen zu dürfen, so zweifelt er dennoch daran, wünscht aber, dass die Aerzte Versuche damit anstellen möchten, zu welchem Ende er bemerkt, dass 6 Gran Granatin einer Unze Rinde entsprechen.

Einen vorzüglichen Werth legt der Verf. auf den gegohrnen wässrigen Aufguss der Wurzel. Diese Flüssigkeit wird bereitet, indem man 48 Th. gröblich gestossene (kein Pulver, da dies eine trübe Flüssigkeit giebt) Rinde der Granatwurzel mit 500 Th. kalten destillirtem Wasser digerirt, nach 2 Tagen

Digitized by Google

auspresst und den Rückstand mit 500 Th. kochenden Wassers übergiesst. Nach 24 Stunden wird abermals ausgepresst, beide Flüssigkeiten zusammen filtrirt und das Filtrat bei einer Temperatur von 20° in einem offenen Gefässe zwei Tage lang der Ruhe überlassen. Man bemerkt nach dieser Zeit, dass eine Veränderung in der Flüssigkeit vorgegangen ist, denn es hat sich ein reichlicher Niederschlag abgelagert und ein Geruch nach Essigsäure sich entwickelt. Man filtrirt jetzt die Flüssigkeit und reicht sie in angemessenen Gaben. Der Verf. erzählt einen Fall, wo der Gebrauch dieser fermentirten Flüssigkeit den günstigsten Erfolg zeigte.

Aus dem Angeführten ergiebt sich nun, dass:

1) frisch gesammelte Granatwurzelrinde von lange aufbewahrter verschieden ist;
2) eine Verwechselung mit der Rinde der Berberitzwurzel nicht wohl möglich ist, wenn man die angeführten Merkmale beachtet;
3) die Möglichkeit vorhanden ist, dass das Granatin der wirksame Bestandtheil der Rinde ist, was übrigens noch keine Wahrscheinlichkeit ist;
4) der gegohrene Aufguss der Rinde wirksamer ist als der nicht gegohrene.

Anmerkung. Nach Mitouart enthält die Granatwurzelrinde viel Gerbestoff und Gallussäure, krystallisirbaren in Alkohol löslichen Zucker, Mannastoff und eine wachsähnliche Substanz. (*Journal de pharmacie Juillet* 1824). Geiger machte bei dieser Gelegenheit auf die Unrichtigkeit der Mitouart'schen Angabe hinsichtlich des Verhaltens des Mannazuckers aufmerksam *).

Nach Wackenroder enthält die Granatwurzelrinde 21,92 Gerbestoff, 2,46 talgartiges Fett, 26,09 Amylon mit

*) Magaz. für Pharm. Bd. 7. S. 272.

etwas Schleim, Gerbestoff und Kalk, 45,45 Holzfaser mit Eiweiss und Spuren von Gallussäure *).

Diese Angaben sind so himmelweit von einander verschieden, dass man sich zu der Frage veranlasst sieht, welche von von ihnen wohl die richtige seyn mag? Herr L. de Tr. reiht das Granatin dem Braconnotschen Orcin an (Magaz. XXXII. 369). Uns scheint diese Zusammenstellung gewagt, zumal der Verf. keine Versuche über die etwaige Färbung durch Ammoniak unter Luftzutritt mittheilt, was doch eine der merkwürdigsten Eigenschaften des Orcins ausmacht. Auch scheint uns der Gehalt an Stickstoff noch etwas problematisch. d. Red.

Ueber die isomerischen Körper.

Die wichtige Lehre von der neuen Classe von Verbindungen, die man isomerische Körper nennt, ist von vielen nicht blos missverstanden, sondern im Sinne des Worts gar nicht verstanden worden. Wir halten es deshalb für überaus nützlich, wenn wir den Lesern dieser Annalen, welche diesem Gegenstande bis jetzt noch nicht die Aufmerksamkeit geschenkt haben, die er in so hohem Grade in Anspruch nimmt, zu entwickeln versuchen, auf welche Weise diese Entdeckung gemacht worden ist; das Wesen derselben wird einem jeden von selbst klar, wenn er mit ihrem Gang und ihrer Entwickelung sich vertraut gemacht hat.

Wie bei einer jeden neuen und wichtigen Lehre in der Chemie, hat man auch hier zuerst einzeln stehende Thatsachen entdeckt, welche, da man sie nicht erklären konnte, die Aufmerksamkeit nur wenig auf sich zogen. Nach und nach vermehrten sie sich aber, ihre Richtigkeit wurde ausser allen Zweifel gestellt und sie erhielten zuletzt ihren Platz und Rang in der Wissenschaft.

*) S. Geiger's Handbuch der Pharmacie Bd. 2. S. 1047. Archiv B. XXII. 257. d. Red.

Digitized by Google

Eine der ersten hierher gehörigen Thatsachen bietet das Verhalten des Zinnoxydes dar, welches bekanntlich auf mehrere Arten dargestellt werden kann.

Wenn man salzsaures Zinnoxyd, *Spir. Libavii* mit Ammoniak vermischt, so erhält man Zinnoxydhydrat in Gestalt eines weissen Niederschlags.

Uebergiesst man metallisches Zinn mit Salpetersäure, so oxydirt es sich mit grosser Heftigkeit und wird ebenfalls in ein weisses Hydrat verwandelt.

Nach beiden Methoden dargestellt besitzt das Zinnoxyd einerlei Zusammensetzung, nichtsdestoweniger sind beide in ihrem Verhalten gegen Säuren sehr abweichend.

Das aus dem salzsauren Zinnoxyde bereitete Zinnoxyd löst sich mit Leichtigkeit in den Säuren auf und neutralisirt sie vollkommen, das andere hingegen ist in Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure ganz und gar unauflöslich.

Man sieht hier deutlich, dass die Natur des Zinnoxyds durch die Art der Darstellung ganz geändert worden ist. Veränderungen ähnlicher Art, welche besonders durch die Wärme hervorgebracht werden, kennt man aber noch mehrere. S. z. B. ist Chromoxyd, welches aus einer Salzauflösung niedergeschlagen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet worden ist, in Säuren ganz leicht auflöslich. Wenn es aber bis zum Glühen erhitzt wird, so verliert es seine Auflöslichkeit gänzlich, man bemerkt bei dem Erhitzen desselben lange zuvor ehe seine Temperatur bis zum Rothglühen steigt, dass auf einmal durch seine Masse hindurch eine Feuererscheinung entsteht, so dass es gleichsam zu brennen scheint. Diese Umwandlung in unauflösliches Oxyd geht vor sich, ohne dass das Gewicht des Oxyds im geringsten geändert wird.

Eine der merkwürdigsten Veränderungen dieser Art hat man bei der Phosphorsäure beobachtet, sie ist so auffallend, dass sie den Ideen über diese neue Klasse von Körpern zuerst

Digitized by Google

eine bestimmte Richtung gab. Jedermann kennt die gewöhnliche Phosphorsäure, die man aus Knochen oder durch Oxydation des Phosphors vermittelst Salpetersäure darstellt. Sie bildet mit den auflöslichen Basen keine neutralen Salze, sondern sie reagiren entweder sauer oder alkalisch, die auflöslichen phosphorsauren Salze schlagen das salpetersaure Silberoxyd gelb nieder, und dieser Niederschlag ist basisches phosphorsaures Silberoxyd, sie schlägt ferner das Eiweiss nicht nieder.

Wenn diese Säure zum Glühen erhitzt wird, so werden ihre Eigenschaften ganz umgewandelt. Die auflöslichen Salze, welche von der geglühten Säure gebildet werden, lassen sich in vollkommen neutralen Krystallen erhalten, deren Form von den Salzen der ungeglühten Säure sehr verschieden ist. Diese Salze schlagen das Silbersalz nicht mehr gelb, sondern weiss nieder, und der Niederschlag ist neutrales phosphorsaures Silberoxyd. Das Eiweiss, welches von der ungelösten Säure nicht gefällt wird, schlägt die geglühte Säure in dicken weissen Flocken nieder.

Das Merkwürdigste bei dieser Veränderung ist der Umstand, dass die Eigenschaften der geglühten Säure nicht bleibend sind, sondern dass sie wieder in den Zustand der ungeglühten Säure übergeht, wenn man sie in Wasser aufgelöst eine Zeitlang stehen läst.

Man sieht, dass man es hierbei mit zwei von einander verschiedenen Säuren zu thun hat, die nur das mit einander gemein haben, dass beide aus gleichen Quantitäten Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt sind. Diese Verschiedenheit ist selbst so gross, dass Salze, die von der einen Säure gebildet sind, von Salzen der andern Säure zersetzt werden. Uebergiesst man nämlich weisses phosphorsaures Silberoxyd, welches, wie wir wissen, geglühte Säure enthält, mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, so wird es in gelbes

phosphorsaures Silber verwandelt, während sich die geglühte Säure mit dem Natron verbindet.

So wie die Säure sich im Glühen verhält, so verhalten sich auch ihre Salze, z. B. phosphorsaures Natron, von welchem das Silber gelb gefällt wird, erlangt durch Glühen die Eigenschaft, es weiss niederzuschlagen.

Man hat bei der gewöhnlichen phosphorsauren Bittererde beobachtet, dass bei dem Erhitzen und ihrer Umwandlung in das Salz der geglühten Säure ein ähnliches Erglühen wie bei dem Chromoxyd entsteht; diese Erscheinung scheint mithin mit dem Uebergang der einen Säure in die andere, oder überhaupt mit der Verwandlung des einen Körpers in den andern, innig zusammenzuhangen, und bezeichnet gleichsam den Punkt, wo sie vor sich geht.

Aus dem Vorhergehenden erhellt auf eine unzweideutige Weise, dass es Körper giebt, die bei vollkommen gleicher Zusammensetzung ein ungleiches Verhalten, ungleiche Eigenschaften besitzen. Diese Körper nennt man nun im Allgemeinen **isomerische** (aus gleichen Theilen zusammengesetzt). Mit dieser Bezeichnung verbindet man aber, wie wir gleich sehen werden, einen begränzten Begriff; nicht alle Körper, die gleiche Bestandtheile und in demselben procentischen Verhältnisse enthalten, werden darunter verstanden. Man darf den Ausdruck **isomerisch** nicht mit **isomorph** verwechseln, denn der letztere bezieht sich allein auf die äussere Form, auf die Fähigkeit, gleiche Krystallform anzunehmen. Es ist nämlich früher ein Grundsatz in der Mineralogie gewesen, nach welchem man annahm, dass ein Körper, der in seiner äussern Form identisch mit einem andern war, auch hinsichtlich seiner Zusammensetzung mit ihm übereinstimmen müsse. Man hat aber später nachgewiesen, dass die verschiedenartigsten Körper in Verbindungen **ähnlicher** Art gleiche For-

men annehmen, und grade diese Körper hat man *isomorphe* genannt.

Durch diese Entdeckungen ist es also erwiesen worden, dass gleiche Zusammensetzung nicht gleiche Eigenschaften bedinge, ein Grundsatz in der Chemie, an den früher niemand gezweifelt hätte.

Bei Körpern mit mehr als zwei Bestandtheilen hat man diese gleichsam doppelte Existenz ebenfalls gefunden. Eins der am meisten in die Augen fallenden Beispiele von dieser Klasse von isomerischen Verbindungen bietet die Cyansäure und Knallsäure dar.

Die Knallsäure ist bekanntlich das detonnirende Princip des Knallsilbers und Knallquecksilbers, welche beide erhalten werden, wenn man eine Auflösung von Silber oder Quecksilber in Salpetersäure mit Weingeist kocht. Die Cyansäure entsteht auf dieselbe Weise wie die Chlorsäure, wenn man Cyangas in Auflösungen von wässrigen Alkalien leitet.

Die Eigenschaften der knallsauren Salze sind ganz bekannt. Durch den leisesten Stoss, durch Erwärmung vereinigen sich die Bestandtheile der Säure in andern Verhältnissen, ihre Verbindung wird unter einer heftigen Detonnation aufgehoben.

Die cyansauren Salze hingegen lassen sich einer hohen Temperatur aussetzen, in diesem Fall zersetzen sich zwar einige, allein ohne Detonnation, cyansaures Kali lässt sich ohne Veränderung in glühenden Fluss erhalten.

So gross nun die Unähnlichkeit beider Klassen von Verbindungen auch ist, so hat man nichtsdestoweniger durch sorgfältige Analysen gefunden, dass die Knallsäure und Cyansäure Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff beide genau in dem nämlichen Verhältnisse enthalten. Man hat ferner gefunden, dass beide Säuren ein und dasselbe Mischungsgewicht besitzen, dass um 100 Theile Cyansäure zu neutralisiren,

Digitized by Google

z. B. um neutrales cyansaures Silberoxyd zu bilden, genau dieselbe Quantität Silberoxyd nöthig ist, als man bedarf, um 100 Theile Knallsäure damit zu sättigen.

Es gehört nun im Allgemeinen wesentlich zu dem Begriff von zwei isomerischen Verbindungen, dass beide gleiches Mischungsgewicht besitzen, dass nämlich die Anzahl der Atome der Elemente in beiden die nämliche ist.

Wenn mithin zwei Körper von ungleichen Eigenschaften in 100 Theilen gleiche Bestandtheile haben, so sind sie deshalb noch nicht isomerisch zu nennen: es giebt z. B. mehrere Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, die genau dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, hierher gehört das ölbildende Gas, das Paraffin und einige andern. Man hat aber Ursache zu glauben, dass wenn das ölbildende Gas aus 1 Atom Kohlenstoff und 2 Atome Wasserstoff besteht, die andern nicht dasselbe einfache Verhältniss dieser Elemente, sondern die doppelte oder dreifache Atomenzahl enthalten.

Ein anderes wohlerwiesenes Beispiel von isomerischen Körpern haben wir in der Weinsäure und Traubensäure kennen gelernt. Beide Säuren finden sich in dem gewöhnlichen Weinstein zu gleicher Zeit an Kali gebunden, ihre Scheidung im Grossen ist auf ihre ungleiche Löslichkeit im Wasser begründet. Man verwandelt den Weinstein wie gewöhnlich in weinsauren Kalk und zersetzt diesen vermittelst Schwefelsäure. Aus der sauren Flüssigkeit setzen sich zuerst Krystalle von Traubensäure ab, bei fortgesetztem Verdunsten krystallisirt die Weinsäure.

Die ungleiche Auflöslichkeit beider Säuren im Wasser ist eine ihrer unterscheidenden Kennzeichen. Die Traubensäure bedarf, um sich aufzulösen, 10mal so viel Wasser von 15° als die Weinsäure. In ihrer Krystallform haben beide Säuren keine Aehnlichkeit mit einander. Die Traubensäure verwittert an der Luft, sie enthält 2 Atome Krystallwasser, von wel-

Digitized by Google

chem sie an trockner Luft die Hälfte verliert. Die Weinsäure verwittert nicht.

In Hinsicht der Salze, welche beide Säuren bilden, unterscheiden sie sich ebenfalls von einander. Die Weinsäure bildet bekanntlich mit Kali und Natron ein wohlkrystallisirbares Doppelsalz, das Seignettesalz, welches im Wasser weit schwerer löslich und mithin leichter krystallisirbar ist als das analoge Doppelsalz, welches die Traubensäure bildet, auch ist das letztere in seiner Krystallform von dem Seignettesalz verschieden. Beide Säuren bilden mit Kalk Salze von derselben Zusammensetzung, aber der traubensaure Kalk ist weit schwerer auflöslich als der weinsaure. In einer Auflösung von Gyps in Wasser bildet die Weinsäure keinen Niederschlag, setzt man aber derselben Traubensäure zu, so wird die Flüssigkeit trübe und es setzt sich traubensaurer Kalk zu Boden.

Beide Säuren enthalten ferner im wasserfreien Zustande gleiche Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff und um irgend eine Base, z. B. Bleioxyd, damit zu neutralisiren, um neutrales weinsaures oder traubensaures Bleioxyd zu bilden, hat man von beiden Säuren gleiche Mengen nöthig; sie besitzen einerlei Mischungsgewicht.

Die hier erwähnten so merkwürdigen Thatsachen sind wohl geeignet, ihrer Unerklärbarkeit wegen, bei Jemanden, welcher mit der chemischen Analyse nicht ganz vertraut ist, die Meinung zu erwecken, dass die gleiche Zusammensetzung von Körpern mit so verschiedenen Eigenschaften nur scheinbar sey, dass sie nämlich in der Unvollkommenheit der Analyse selbst begründet liege, die nicht erlaube, geringe Verschiedenheiten in dem Mengenverhältniss der Bestandtheile mit Schärfe nachzuweisen; denn, könnte man sagen, eben so wie ½ p. c. Kohle dem Eisen ganz andere Eigenschaften ertheilt, es in Stahl verwandelt, ist es denkbar, dass ¼ oder

Digitized by Google

$\frac{1}{8}$ p. c. Unterschied in dem Kohlenstoff oder Wasserstoffgehalte dieser Körper die Ursache dieser Abweichungen sey.

Dieser Einwurf bedeutet nichts für die, welche mit den Gesetzen der chemischen Proportionen hinlänglich vertraut sind, es lässt sich aber auch, ohne sie zu Hülfe zu nehmen, der Beweis seiner Unhaltbarkeit führen.

Ich habe schon früher die Cyansäure als isomerisch mit der Knallsäure erwähnt. Diese Säure existirt nicht im wasserfreien Zustande, aber in Verbindung mit 1 Atom Wasser, als Cyansäurehydrat, bildet sie ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von ausserordentlich durchdringendem Geruch, ähnlich der concentrirten Essigsäure oder der schwefligen Säure, sie ist ausnehmend flüchtig und höchst ätzend; ein Tropfen auf die Haut gebracht verursacht unter unerträglichen Schmerzen sogleich eine weisse Blase, gerade wie die concentrirte Flusssäure. Mit mehr Wasser zusammengebracht, zersetzt sie sich sogleich und bildet mit den Elementen desselben kohlensaures Ammoniak.

Dieses durch seine so leichte Zersetzbarkeit, so wie durch seine übrigen Eigenschaften so sehr ausgezeichnete Cyansäurehydrat, verwandelt sich wenige Augenblicke darauf, nachdem es dargestellt ist, ohne dass man das geringste dazu beiträgt, gleichviel, ob es in mit lufterfüllten oder in luftleeren, oder in hermetisch verschlossenen Gefässen enthalten ist, in einen weissen harten ganz geschmacklosen Körper, welcher im Wasser, selbst in kochendem, ganz unauflöslich ist, welcher weder durch kochende Salpetersäure noch durch Königswasser zersetzbar ist, mit einem Wort, in einen Körper, der in seinen Eigenschaften mit dem Cyansäurehydrat, aus dem er entstanden ist, nicht die entfernteste Aehnlichkeit besitzt.

Und dieser weisse, geschmacklose unauflösliche Körper wird, ohne dass etwas zurückbleibt, ohne dass sich etwas abscheidet, ohne dass er etwas aus der Luft aufnimmt, wieder

in unverändertes, flüchtiges, flüssiges und ätzendes Cyansäurehydrat verwandelt, wenn man ihn der Destillation unterwirft. Aus der regenerirten Säure bildet er sich aufs neue und mit unveränderten Eigenschaften, und er kann durch Destillation aufs neue in die flüssige Säure verwandelt werden. Diese Verwandlung und Wiederverwandlung lässt sich ins Unendliche fortsetzen. Dieses Verhalten beweisst nun aufs überzeugendste die Existenz von Körpern von gleicher Zusammensetzung und den ungleichsten Eigenschaften. Es giebt aber noch mehr Beispiele dieser Art.

Die nämliche Cyansäure verbindet sich mit Ammoniak zu cyansaurem Ammoniak; so wie alle Ammoniaksalze, welche von Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthält es 1 Atom chemisch gebundenes Wasser. Wir kennen aber das cyansaure Ammoniak in zwei Zuständen, die mit einander keine Aehnlichkeit haben.

Wenn man den Dampf von Cyansäurehydrat mit trocknem Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreten lässt, so verbinden sich beide zu weissen dem Schnee ähnlichen krystallinischen Flocken, welches cyansaures Ammoniak ist, im Wasser leichtlöslich und sich verhält wie alle übrigen Ammoniaksalze. Kalk damit zusammengebracht, entwickelt daraus Ammoniak, und stärkere Säuren zersetzen es unter Absheidung der Cyansäure.

Wenn man aber dieses cyansaure Ammoniak in offenen Gefässen eine Zeitlang stehen lässt, oder auch wenn man es erhitzt, so wird es unter Entbindung von Ammoniak in einen ganz andern Körper verwandelt, er besitzt wohl die nämliche Zusammensetzung wie das neutrale cyansaure Ammoniak, allein man kann ihn nicht mehr zu den Ammoniaksalzen rechnen; denn Kalk entbindet daraus kein Ammoniak mehr, und er ist durch Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr zersetzbar, und selbst bei höherer wird keine Cyansäure mehr

abgeschieden. Eine concentrirte Auflösung davon wird durch Salpetersäure in weissen Krystallen niedergeschlagen, er verhält sich, mit einem Wort, genau wie der Hauptbestandtheil des Harns, wie der Harnstoff.

Man hat ferner Harnstoff, so wie er aus Urin dargestellt wird, der Analyse unterworfen, und genau die Elemente und in dem nämlichen Verhältniss darin nachgewiesen, aus welchen man ihn synthetisch zusammensetzen kann.

In dem Harnstoff hat also die Cyansäure nicht blos ihre sauren und das Ammoniak seine basischen Eigenschaften eingebüsst, sondern sie sind als Individuen einer Klasse von Körpern ganz untergegangen, um einen neuen Körper zu bilden, in dem sie nur ihren Elementen nach enthalten sind.

Wenn man Harnstoff, der, wie ich erwähnt habe, zusammengesetzt werden kann aus

1 Atom Cyansäure,
1 — Wasser,
1 — Ammoniak,

über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so wird er zersetzt, er scheint zu kochen, allein das, was sich entwickelt, ist reines gasförmiges Ammoniak; wenn man mit dem Erhitzen aufhört, sobald die Gasentwickelung nachlässt, so hat man in der Retorte eine weisse feste Masse, die sich in heissem Wasser völlig auflöst.

Aus der heissen Auflösung setzen sich sehr schöne durchsichtige Krystalle ab, welche alle Eigenschaften einer Säure besitzen; sie reagiren sauer, verbinden sich mit Basen und geben eigenthümliche Salze. Dies ist die sogenannte Cyanursäure, die man auch darstellen kann, wenn man Chlorgas in wasserfreie Blausäure leitet und den entstehenden weissen festen Körper mit Wasser kocht. Sie bildet sich ebenfalls, wenn man cyansaures Kali mit concentrirter Essigsäure übergiesst, in letzterem Falle ist sie aber mit Kali vereinigt.

Digitized by Google

Die Cyanursäure besitzt mit den erwähnten zwei Verbindungen, nämlich mit dem Cyansäurehydrat und dem daraus entstehenden festen weissen Körper, in Beziehung auf ihre Zusammensetzung eine merkwürdige Aehnlichkeit.

Man darf sich nur erinnern, dass sie aus Harnstoff erhalten wird, indem dieser nichts wie reines Ammoniakgas abgiebt. Es bleibt, wenn man 1 Atom Ammoniak von seiner Zusammensetzung hinwegnimmt, 1 Atom Cyansäure und 1 Atom Wasser zurück, und in der That hat die Analyse nachgewiesen, dass diese Säure genau die nämliche Zusammensetzung wie das Cyansäurehydrat und wie der erwähnte weisse Körper besitzt. Man könnte vielleicht glauben, dass die Cyanursäure von dem letzteren nur wenig verschieden sey, dies ist aber nicht der Fall, ihre Eigenschaften haben nichts mit einander gemein. Der weisse Körper ist unlöslich in heissem Wasser und in Salpetersäure und mithin unkrystallisirbar, die Cyanursäure ist in beiden in der Hitze auflöslich und krystallisirt daraus beim Erkalten, am auffallendsten unterscheiden sie sich von einander durch ihr Verhalten zu concentrirter Schwefelsäure. Erwärmt man den weissen Körper damit, so brausst er heftig auf und verschwindet völlig, es entwickelt sich reines kohlensaures Gas, die Schwefelsäure enthält nach der Zersetzung eine gewisse Portion Ammoniak und wird weder geschwärzt noch erleidet sie sonst eine Veränderung; er zersetzt sich mit dem Hydratwasser der Schwefelsäure in kohlensaures Ammoniak genau so wie die Cyansäure mit reinem Wasser.

Die Cyanursäure hingegen erleidet durch die Schwefelsäure keine Zersetzung, sie löst sich in heissem Vitriolöl auf und krystallisirt daraus beim Erkalten.

Beide Körper stimmen aber darin mit einander überein, dass sie durch die trockne Destillation einerlei Produkt liefern. Man erhält nämlich aus der Cyanursäure bei dieser Ope-

Digitized by Google

ration ebenfalls flüssiges Cyansäurehydrat, gerade wie bei der Destillation des weissen Körpers und sonst kein anderes Produkt, und der letztere verwandelt sich in Cyanursäure, wenn man ihn in Kali auflöst.

Wir haben also hier drei Körper von den verschiedensten Eigenschaften und von ganz gleicher Zusammensetzung, das Cyansäurehydrat, den daraus entstehenden weissen Körper, den man unlösliche Cyansäure genannt hat, und die Cyanursäure, die man nach Willkühr einen in den andern verwandlen und wieder verwandlen kann, ohne dass ihre Zusammensetzung im geringsten darunter leidet. Diese Thatsachen heben alle Zweifel an der Existenz von isomerischen Verbindungen.

Von Veränderungen, welche in den Eigenschaften von andern Verbindungen hervorgebracht werden, ohne dass die Zusammensetzung darunter leidet, hat Braconnot kürzlich ein Beispiel von der Weinsteinsäure beschrieben (*Annales de Chimie XLVIII.* 299).

Wenn man diese Säure einen Augenblick einer hohen Temperatur aussetzt, so schmilzt sie unter Aufschäumen, indem sie etwa 9 p. C., mithin weniger am Gewicht verliert als sie als Hydrat, Wasser enthält. Nach dem Erkalten ist die Weinsäure in eine trockne, gelbliche Substanz verwandelt, welche durchsichtig wie Gummi ist. Durch Wärme wird sie weich und erhält eine grosse Ausdehnsamkeit, man kann sie in diesem Zustande in Fäden ziehen, die so fein wie Haare sind.

Die Weinsäure hat nach dieser Behandlung alle ihre Eigenschaften verloren, sie ist jetzt unkrystallisirbar und verwandelt sich, indem sie Feuchtigkeit anzieht, an der Luft in einen zähen Schleim.

Wenn man in ihre Auflösung in heissem Wasser kohlensauren Kalk bringt, um sie zu neutralisiren, so bildet sich

Digitized by Google

nicht, wie bei der Weinsäure, ein sandiger krystallinischer Niederschlag von weinsaurem Kalk, sondern die Flüssigkeit trübt sich und es setzt sich eine zähe schleimige, durchsichtige, geschmacklose Masse zu Boden, die sich wie Terpentin in lange Fäden ziehen lässt. Dieses Kalksalz ist getrocknet durchsichtig und an der Lut unveränderlich und hat das Ansehen von arabischem Gummi. Mit Wasser oder in schwacher Essigsäure erhitzt wird es wieder flüssig, indem es seine zähe schleimige Beschaffenheit wieder annimmt, ohne dass es sich übrigens auflöst. Diese durch die Wärme veränderte Weinsäure löst die Bittererde auf und giebt eine bittere Auflösung, welche nach dem Verdampfen das Salz in Gestalt eines firnissartigen Ueberzugs zurücklässt.

Wie man weiss, verhält sich die Weinsäure zu der Bittererde ganz anders, sie schlägt sich damit sogleich als schwere auflösliche weinsaure Bittererde nieder.

Mit Natron bildet die veränderte Säure ebenfalls ein unkrystallisirbares Salz, mit Kali erhält man ein ähnliches Resultat; wenn man der letztern Verbindung einen Ueberschuss von Säure zusetzt, so bildet sich ein sehr fein zertheilter weisser Niederschlag, so schwerauflöslich wie gewöhnlicher Weinstein, allein er besitzt nicht das körnige Ansehen desselben. In heissem Wasser wieder aufgelöst erhält man nach dem Erkalten weisse undurchsichtige Blätter, an welchen man keine Krystallform erkennen kann.

Diese Modification nähert sich in ihren Eigenschaften den isomerischen Verbindungen, insbesondere darin, dass sie unter gewissen Umständen wieder in Weinsäure übergehen kann. Wenn nämlich das obenerwähnte Kalksalz der modificirten Säure in einem Ueberschuss von derselben Säure auflöst, so erhält man eine im trocknen Zustande durchsichtige Masse, welche mit kaltem Wasser eine Zeitlang in Berührung, sich in gewöhnlichen pulvrigen weinsauren Kalk wieder verwan-

Digitized by Google

delt. Die völlige Identität in der Zusammensetzung der beiden Säuren könnte allein den Beweis abgeben, dass sie in der That zu den isomerischen Verbindungen gehören, diesen Beweis ist aber Braconnot noch schuldig geblieben.

J. L.

Chemische Analyse des Sauerbrunnens und der Salzquelle zu Cronenberg;

von

W. Jung,

Provisor der Herzogl. Amtsapotheke zu Hochheim.

Die Cronenberger Mineralquellen entspringen in einem Thale, fast in der Mitte zwischen Cronenberg, wovon sie den Namen führen, und dem wegen seiner Salzquellen bekannten Soden. Cronenberg liegt auf einer Anhöhe, welche eine schöne Aussicht in die Ferne gewährt, und gehört zum Herzogl. Nass. Amte Königstein. Dieses Thal, in welchem die Quellen entspringen, hat beinahe dieselbe Lage wie jenes von Soden, es hat gleichfalls die Richtung von Norden nach Süden, und wird durch die Vereinigung zweier Thäler gebildet, die von Vorsprüngen des Hartberges umschlossen werden, nur ist das Cronenberger Thal schmaler, romantischer und angenehmer. Der nördliche Berg ist am Fusse mit einzelnen Eichen, höher hinauf mit Kastanien- und andern Obstbäumen besetzt; in der Mitte des Berges liegt zwischen Obstbäumen freundlich versteckt das Dorf Mamolsheim; den Gipfel und östlichen Abhang des Berges nimmt Laubholz ein.

Am westlichen Hügel liegt von Obstbäumen umgeben eine Ziegelhütte; oberhalb derselben zieht sich zwischen dem

Digitized by Google

Wiesenthale und Ackerlande ein schmales Wäldchen hinauf. Die östlichen Hügel nehmen grösstentheils die berühmten Cronenberger Baumschulen ein. Ehemals waren dieses Weinberge, welche, wie Tabernämontanus sagt, vielen und guten Wein geben, aber durch die verbesserte und veredeltere Obstkultur, welche Herr Pfarrer Christ einführte, sicherten die Baumschulen einen reichlichern Gewinnst und deshalb vertauschte man die Reben mit jungen Obstbäumen.

Das Thal selbst nehmen Wiesen ein, und da es schmal ist, so wird es von den umschliessenden Hügeln vor jeder rauhen Luft vollkommen geschützt. Einige hundert Schritte unter den Quellen liegt der Schaafhof, eine zwar kleine, aber sehr einträgliche Domaine. Das Thal schlängelt sich in sanften Biegungen fort, wird flacher, erweitert sich und nimmt eine halbe Stunde unter den Quellen das Dorf Kleinschwalbach auf und endigt sich bei Sassenheim in die Mainebene.

Dieses schöne Thal war ehemals in der Gegend, wo die Quellen sind, ein Sumpf, und noch jetzt findet man südlich von dem Wege nur in einiger Tiefe festen Boden, da auf der andern Seite nur die Oberfläche sumpfig ist.

Geognostische Verhältnisse.

Das Taunusgebirge, längs dessen südlichem Abhange, von Westen nach Osten hin, eine grosse Anzahl von Mineralquellen zu Tage kommen, besteht seiner Hauptmasse nach aus Urthonschiefer in verschiedenen Abänderungen. Derjenige Theil dieses Gebirges, an dessen Fusse die Cronenberger Mineralquellen entspringen, besteht aus einem talkreichen Urthonschiefer, der sich als sehr quarzreicher Talkschiefer oder talkiger Glimmerschiefer, in welchem der Talk die Stelle des Glimmers vertritt, auszeichnet. Namentlich besteht die Anhöhe, welche das Cronenberger Schloss trägt, aus einem schiefrigen, aus Talk und Quarz gemengten faserigen Gesteine,

welches mit schmalen Urthonschieferlagern wechselt und nur hier und da Chlorit eingemengt hält. Diese Gebirgsart macht einen grossen Theil des südlichen Theils des Taunusgebirges aus und bildet auch die nächste Umgebung der Thermen zu Wiesbaden.

I. Der Sauerbrunnen.

entsprang früherhin weiter oben im westlichen Thale, wo man noch jetzt am Ende einer Wiese die Stelle zeigt. Die damaligen Herrn von Königstein wollten ihren Nachbaren, den Cronenbergern, den Genuss ihres herrlichen Sauerwassers nicht gestatten, deshalb entstand zwischen beiden ein langer und oft blutiger Streit. Nach einer heftigen Rauferei versiegte endlich der Born an jener Stelle und kam da zum Vorschein, wo er noch jetzt entspringt, gerade auf der Gränze des Königsteiner und Cronenberger Gebietes. Die Königsteiner behaupteten zwar noch fernerhin, es sey ihr ausschliessendes Eigenthum, aber bald mochten sie fürchten, die friedliche Najade möge ihr Gebiet gänzlich meiden und sich den Cronenbergern in die Arme werfen; sie verglichen sich deshalb mit ihren Nebenbuhlern laut dem Königsteiner Jurisdictionalbuch am 27ten März 1568 dahin: „der Sawerbrunnen solle beiden Herrschaften Königstein und Cronenberg gemein seyn, und so er mit der Zeit verfiele an diesem Orth, und an einer andern Seiten, es wäre in Königsteiner oder Cronenberger terminey und obrigkeit, ausbreche, sol er nicht desto weniger jetzt genannten beiden Herrschaften gemein seyn und bleiben."

Das Sauerwasser ist den Landleuten der dortigen Gegend ein unentbehrliches Bedürfniss, in Cronenberg sind mehrere Leute, deren vorzüglichster Erwerbszweig das Wassertragen ist, in den Gasthäusern der umliegenden Gegend wird es gewöhnlich für Selterser ausgegeben. Eine chemische Analyse

Digitized by Google

dieses Sauerbrunnens ist bis jetzt noch nicht bekannt geworden, deshalb entschloss ich mich, dieselbe vorzunehmen.

Fassung.

Die Quelle entspringt aus einem 10 Schuh tiefen Becken, welches 1790 mit Eichenbohlen fünf Schuh weit ins Quadrat gefasst wurde. Der Eingang ist mit steinernen Platten ausgelegt, zu welchem einige steinerne Treppen führen. An dem sich in eine Wiese mündenden Ausfluss dieses Sauerbrunnens befinden sich vorzüglich folgende Gewächse: *Aster tripolium, Scirpus lacustris, Arundo phragmites, Typha latifolia* und *Juncus glaucus.*

Physikalische Beschaffenheit des Sauerbrunnens.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 10ten August 1831 bei + 14° R. Luftwärme und 28″ Barometerhöhe gleich 9°,5 R., eben so am 3ten October des Nachmittags 4 Uhr bei einer Luftwärme von 19°,5 R.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts wurde durch Abwägen in einem Fläschen mit eingeriebenem Stöpsel gemacht, welches bei 0° R. 1,000 Gran destillirtes Wasser fasst und betrug 1,006.

Die Farbe des Wassers im Becken fällt etwas ins Graue, in ein Glas geschöpft ist es vollkommen klar und hell. An den Seitenwänden des Glases setzen sich viele Gasblasen an und steigen nach und nach in die Höhe. Wasser sowohl in einer mit einem Glasstöpsel gut verschlossenen Flasche, als in einem offenen Gefässe stehend, setzt nach einigen Tagen gelben Eisenocher ab.

Es hat einen sehr angenehmen säuerlichen Geschmack, welcher hintennach etwas eisenhaft zusammenziehend ist; unmittelbar an der Quelle ist derselbe von seinem grossen Gehalt an Kohlensäuregas prickelnd auf der Zunge; in grösse-

Digitized by Google

ren Portionen schnell getrunken wirkt es etwas berauschend.

Das Wasser riecht weder faulig noch nach Schwefelwasserstoffgas, sondern ist völlig geruchlos. Das prickelnde Gefühl in der Nase rührt blos von dem in Menge ausströmenden Kohlensäuregas her.

Aus dem Wasser steigen ununterbrochen fort grössere und kleinere Gasblasen in unzähliger Menge in die Höhe, diese sind besonders gross am Eingange, am Ausfluss viel kleiner. Einige über der Wasserfläche aufgefangene Gasblasen wurden von Aetzlauge ganz verschluckt.

Absatz an den Ausflusskanälen. Der Absatz an den Ausflusskanälen besteht in 100 Theilen aus:

Eisenoxyd . . .	10,35
Thonerde	1,70
Kohlensauren Kalk . .	64,63
— — Magnesia .	5,45
Kieselerde . . .	11,13
Gebirgsart	6,68
Verlust	0,06
	100,00.

Während dem Sieden setzt das Mineralwasser einen bedeutenden schmutzig gelben Niederschlag ab. In Salzsäure aufgelöst giebt derselbe sogleich mit Blutlaugensalz Berlinerblau; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird von kleesaurem Ammoniak getrübt, und nachdem auch dieser Niederschlag entfernt ist, noch ziemlich stark von basisch - phosphorsaurem Ammoniak.

6 Pfund dieses Mineralwassers wurden zur Trockne verdunstet und die erhaltene Salzmasse einer Prüfung auf Phosphorsäure unterworfen, das Resultat fiel aber negativ aus.

Eine gleiche Prüfung auf Jod und Brom gab gleichfalls verneinende Resultate, welches noch dadurch bestätigt wurde,

Digitized by Google

dass der sämmtliche durch salpetersaures Silber hervorgebrachte Niederschlag in Aetzammoniak vollkommen auflöslich war.

Die fernere qualitative Prüfung gab hiernach freie Kohlensäure, schwefelsaures Natron, salzsaures Natron, salzsaure Magnesia, kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia und Eisenoxydul zu erkennen.

Quantitative Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile.

A. Eine am 3ten October 1831 gefüllte Gasentwickelungsflasche lieferte nach dem Erhitzen und fortgesetzten halbstündigen Sieden im Quecksilberapparate an gasförmigen

Bestandtheilen	2568	Maastheile,
hiervon verschluckte Aetzlauge .	1365	—
Rückstand	1203	—

Die Menge Wasser, aus welcher diese Gasmenge entwickelt wurde, betrug 1136 Maastheile.

100 Maastheile Wasser enthalten daher 118,485 Maastheile kohlensaures Gas bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe gemessen, welches für 1 Pfund (à 16 Unzen) 31,398 Kubikzoll ausmacht.

Repartirt man dieses Gasvolumen auf 9°,5 R., als der der Quelle eigenthümlichen Temperatur, so erhält man 1425,880 Maastheile *), auf 100 reducirt beträgt dieses 125,517 Maastheile, und 1 Pfund enthält hiernach 33,336 Kubikzoll kohlensaures Gas.

Quantitative Bestimmung der festen Bestandtheile.

B. Es wurden 5 Pfund (à 16 Unzen) Cronenberger Sauerwasser, welche am 3ten October 1831 geschöpft worden waren, in einer Porzellainschale, nachdem es vorher 24 Stunden in einem offenen Gefässe zur Entweichung der Kohlensäure ge-

---

*) Dieser Reduction liegt ein Irrthum zum Grunde, 118,485 Vol. Gas von 0° geben bei 9,5° R. nicht 1425,88 Vol., sondern nur 122,7 . . . Vol.

d. Red.

standen hatte, bei gelinder, nicht bis zum Sieden gesteigerter Hitze bis zur Trockne abgeraucht. Es blieben nach anhaltendem Austrocknen bei 100° C. 126,6 Gran einer rothgelb gefärbten Salzmasse zurück.

Während dem Abdunsten des Mineralwassers konnte ich eine sich abscheidende vegetabilische Materie nicht wahrnehmen, welches ich um so eher erwartet hatte, da die sämmtlichen 7 Quellen zu Soden, welche aus demselben Boden entspringen, eine bedeutende Menge davon enthalten.

10,000 Theile Mineralwasser enthalten 31,406 feste Bestandtheile und 1 Pfund 24,130 Gran.

Jener 120,6 Gran betragende Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt und hinterliess 24,4 geglühte in Wasser unlösliche Bestandtheile, die in Wasser löslichen betragen mithin nach Abzug von 26,4 = 94,2 Gran.

Die Auslaugeflüssigkeit wurde abermals zur Trockne abgeraucht und hinterliess 94,6 Gr. einer weissen Salzmasse, welche leicht feucht wurde und um 0,4 Gr. mehr betrug als die angegebene Totalsumme, eine Differenz, welche bei einem so hygroskopischen Salzgemenge kaum in Betracht kommt.

Bestimmung der im Wasser löslichen Salze.

C. Die Salzmasse aus B von 94,6 Gr. Gewicht wurde in Wasser gelöst, worin sie sich vollkommen klar auflöste, ohne die geringste alkalische Reaction zu zeigen. Sie wurde nun so lange mit einer Auflösung von salpetersaurem Baryt versetzt, als noch ein Niederschlag von Schwerspath erfolgte. Gewaschen, getrocknet und geglüht betrug derselbe 2,3 Gr. = 0,789 Gr. Schwefelsäure.

D. Der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde etwas freie Salpetersäure zugesetzt und hierauf so lange salpetersaure Silberauflösung, als noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgte. Ausgewaschen, getrock-

Digitized by Google

net und geschmolzen betrug dasselbe 232,4 Gran = 56,673 Chlor.

E. Nachdem das überschüssig zugesetzte Barytsalz durch Schwefelsäure und das Silbersalz durch Salzsäure ausgefällt und fortgeschafft worden waren, wurde die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und mit ätzendem Ammoniak neutralisirt. Der 4 Unzen betragenden Flüssigkeit wurde hierauf so lange basisch-phosphorsaures Ammoniak zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgte. Ausgewaschen, getrocknet und eine Stunde hindurch geglüht betrug derselbe 5,4 Gran. Nach Rose (Handbuch der analytischen Chemie pag. 157 1ste Aufl.) enthalten 100 Theile dieses stark geglühten Niederschlags 40 reine Bittererde, folglich 5,2 Gr. = 2,080 reiner Magnesia.

F. Die von diesem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne abgeraucht, und der Rückstand so lange in einem Platintiegel geglüht, bis alle flüchtigen Salze zerstört waren. Nach dem Erkalten wurde der Rückstand mit Schwefelsäure übergossen, abermals abgeraucht und geglüht. Das erhaltene schwefelsaure Salz betrug 107,166 Gr. *).

Um zu prüfen, ob Kali vorhanden wäre, löste ich dieses schwefelsaure Salz in der 6fachen Menge destillirtem Wasser auf und setzte Weinsteinsäure im Ueberschuss hinzu. Allein selbst nach 6 Tagen zeigte sich noch kein krystallinischer Niederschlag, welcher aber sogleich erfolgte, als nur ein Tropfen Kalilösung hinzugefügt wurde. Berechnet man die Menge Natron in dem erhaltenen schwefelsauren Salze, so beträgt dieselbe 47,045 Gr., mithin 0,004 Gr. mehr als zur Sättigung der Schwefelsäure und des Chlors nöthig ist, daher Kali nicht

---

*) Dies kann kein schwefelsaures Salz seyn, da alle Phosphorsäure des zugesetzten phosphorsauren Ammoniaks in Verbindung mit dem Natron zurückbleibt.

d. Red.

Digitized by Google

wohl vorhanden seyn konnte, da Kali mehr Säure zur Neutralisation erfordert als das vorhandene Natron *).

Mehrere Versuche auf Lithion, welche ich zu verschiedenen Zeiten anstellte, gaben dessen völlige Abwesenheit zu erkennen.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

G. 1) Die in B erhaltene Menge Schwefelsäure beträgt 0,789 Gr.

Hierzu wird erfordert an Natron .	0,617
	1,406
Wasser	1,788
Krystallisirtes schwefelsaures Natron	3,194.

2) Die in C erhaltene Menge Bittererde beträgt 2,080 Gran, berechnet man dieselbe als Chlormagnium, so erhält man folgendes Verhältniss:

2,080 Gran Bittererde = Magnium	1,248 Gr.
Chlor	3,681
	4,929
Wasser	4,679
Krystallisirte salzsaures Magnesia .	9,608.

3) Zieht man die zu dem Magnium gerechnete Menge Chlor von der in D erhaltenen ab, so erhält man:

Chlor .	56,673 Gr.
hiervon ab	3,681
bleiben .	52,994 Gr.
Hierzu wird erfordert an Natrium	34,878
Chlornatrium	87,870.

*) Dies ist gerade umgekehrt, da von gleichen Gewichten Kali und Natron das letztere mehr Säure zur Neutralisation erfordert, indem sein Mischungsgewicht kleiner ist; nichtsdestoweniger kann man an der Abwesenheit des Kalis nicht zweifeln. d. Red.

Digitized by Google

Addirt man diese Zahlen zusammen, so erhält man folgendes Verhältniss an binären Salzverbindungen:

		wasserleer	krystallisirt
Schwefelsaures Natron	.	1,406	3,194
Salzsaure Magnesia	. .	4,929	9,608
Chlornatrium (Kochsalz)	.	87,870	87,870
		94,205.	100,674.

Eine so kleine Differenz kann bei der Blosstellung der einzelnen Salze kaum in Anschlag gebracht werden.

Zerlegung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile.

H. Die oben in B erhaltenen 26,4 Gran in Wasser unlöslichen Bestandtheile wurden in einem Platintiegel mit einem Gemisch aus 3 Theilen Salz- und 1 Theil Salpetersäure unter der Vorsicht übergossen, dass der Tiegel beständig mit einem Uhrglase bedeckt blieb, theils um das Verspritzen zu verhüten durch die sich häufig entbindende Kohlensäure, theils um einen etwaigen Angriff anwesender Flusssäure auf das Glas zu erkennen. Allein weder während des Entweichens der Kohlensäure, noch während dem nachherigen Abdunsten der Flüssigkeit konnte nicht die geringste Wirkung auf das Glas wahrgenommen werden. Die trockne Salzmasse wurde mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugemischt war, aufgeweicht und aufs Filter gebracht. Es blieben hierbei 3,2 Gran geglühte, vorher gut ausgewaschene Kieselerde zurück.

Da die Kieselerde nach dem Glühen ganz weiss erschien, so wurde sie keiner weitern Prüfung mehr unterworfen.

J. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit schlug ich das Eisenoxyd mit ätzendem Ammoniak nieder, welches gewaschen und geglüht 2,6 Gran betrug.

Das Eisenoxyd wurde mit Aetzlauge ausgekocht, die abgegossene Lauge mit Salzsäure gesättigt und hierauf kohlensaures Ammoniak zugesetzt. Es fielen viele Flocken von

Digitized by Google

Thonerde nieder, welche auf einem Filter gesammelt 0,5 Gran betrugen.

Das rückständige Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre zusammengeschmolzen ertheilte diesem nicht die geringste Farbe mit, auch die wässrige Lösung war ganz wasserhell, Manganoxyd war daher nicht gegenwärtig.

Nimmt man nun den Rest von 2,6 — 0,5 Gr. = 2,1 Gran für das Eisenoxyd, so erhält man:

Eisenoxydul . .	1,885 Gr.
Kohlensäure . .	1,184
Kohlensaures Eisenoxydul	3,069.

K. Aus der von dem Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch etwas überschüssiges Ammoniak enthielt, wurde die Kalkerde durch sauerkleesaures Ammoniak gefällt, der Niederschlag einer starken Rothglühhitze ausgesetzt, hierauf mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, zur Trockne abgeraucht und bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Das Gewicht des erhaltenen kohlensauren Kalks betrug 18,2 Gran.

Zur Prüfung des Kalks auf Strontian löste ich denselben in Salpetersäure auf, rauchte die von ein wenig Kohlenstoff der zerstörten Sauerkleesäure etwas geschwärzte Auflösung zur Trockne ab, und versetzte den salpetersauren Kalk mit Alkohol von 95 p. C., worin sich die ganze Salzmasse sogleich auflöste. Angezündet brannte diese geistige Lösung mit gelber an den Spitzen etwas röthlicher Farbe, so dass der Strontiangehalt zweifelhaft erschien. Ein Gegenversuch mit einer Auflösung von reinem salpetersaurem Kalk gab ähnliche Resultate, wodurch die Gegenwart eines Strontiangehalts ganz zweifelhaft wird.

L. Die von dem kleesauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde bis auf 3 Unzen abgeraucht und die Magnesia durch basisch-phosphorsaures Ammoniak ausgefüllt. Gewaschen,

Digitized by Google

getrocknet und stark geglüht betrug derselbe 4,2 Gran,

an reiner	Magnesia	1,680 Gr.
	Kohlensäure	1,348
	Kohlensaure Magnesia	3,028.

Die in Wasser unlöslichen Salze dieses Sauerwassers sind hiernach:

Kieselerde . . .	3,200 Gr.
Kohlensaures Eisenoxydul	3,069
Thonerde . . .	0,500
Kohlensaurer Kalk .	18,200
Kohlensaure Magnesia .	3,028
	27,997.

Der Ueberschuss von 1,597 Gr., den man hier gegen oben in B und H erhält, rührt davon her, dass das erhaltene Eisenoxyd als kohlensaures Eisenoxydul berechnet und die beiden Erden mit ihrem vollen Kohlensäuregehalt angesetzt worden sind, während sie durch starkes Glühen dieselbe theilweise verloren hatten.

5 Pfund (à 16 Unzen) Cronenberger Sauerwasser enthalten daher nach vorstehender Analyse:

A. *An gasförmigen Bestandtheilen:*

100 Kubikzoll Wasser geben bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe 118,485 Kubikzoll Kohlensäuregas bei 9°,5 R. 125,517 Kubikzoll.

B. *An festen Bestandtheilen:*

	wasserfrei	krystallisirt
Schwefelsaures Natron	1,406 Gr.	3,194 Gr.
Salzsaure Magnesia .	4,929	9,608
Chlornatrium (Kochsalz)	87,870	87,870
Kieselerde . .	3,200	3,200
Kohlensaures Eisenoxydul	3,069	3,069
Thonerde . . .	0,500	0,500
Kohlensauren Kalk .	18,200	18,200
Kohlensaure Magnesia	3,028	3,028
	122,202.	128,669.

Reducirt man die erhaltenen Bestandtheile auf 1 Pfund à 16 Unzen, so erhält man folgende Verhältnisse:

a) *An gasförmigen Bestandtheilen*:

Kohlensäuregas bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe 31,398 Kubikzoll, bei 9°,5 R. 33,336 Kubikzoll.

b) *An festen Bestandtheilen*:

	wasserfrei	krystallisirt
Schwefelsaures Natron .	0,281 Gr.	0,638 Gr.
Salzsaure Magnesia .	0,985	1,921
Salzsaures Natron (Kochsalz)	17,574	17,574
Kieselerde . . .	0,640	0,640
Kohlensaures Eisenoxydul	0,613	0,613
Thonerde . . .	0,100	0,100
Kohlensauren Kalk .	3,640	3,640
Kohlensaure Magnesia .	0,606	0,606
	24,439.	25,732.

II. Der Salzbrunnen.

Diese Quelle entspringt in einer Wiese unterhalb dem Wege, ungefähr 50 Schritte vom Sauerbrunnen entfernt. In früheren Zeiten war dieses ganze untere Wiesenthal ein Sumpf, woher es wohl auch vorzüglich gekommen seyn mag, dass diese Quelle ganz unbekannt blieb. Vor längeren Jahren soll es einmal in Vorschlag gewesen seyn, das Wasser zum Salz sieden zu gebrauchen; zu diesem Zweck passt es aber nicht wohl, da es weder seinem Gehalte noch seinem Wesen nach zu den eigentlichen Salzwässern im engeren Sinne gerechnet werden kann.

Seit einigen Jahren wird aber dieses Wasser sehr häufig curmässig getrunken und nicht selten von den Aerzten angerathen, weshalb wohl eine erneuerte Analyse wünschenswerth seyn möchte, obgleich eine ältere vom Herrn Apotheker P.

Digitized by Google

Meyer in Frankfurt bekannt ist, welche später noch berührt werden soll.

Das Becken der Quelle misst in der grössten Breite 4 und in der grössten Länge 15 Schuh, und besteht aus dicken eichenen Bohlen, welche über 5 Schuh aus dem Boden hervorragen, in demselben entspringen an 30 einzelnen Quellen. Das Wasser quillt mit solcher Heftigkeit hervor, dass es den Anschein hat, als koche es. Der Rand des Beckens und der Abfluss der Quelle ist mit einem gelben kalkhaltigen Eisenoxydhydrat überzogen, bis er sich 150 Schritte weit mit einem Bache vereinigt.

Physikalische Beschaffenheit des Salzbrunnens.

Die Temperatur dieser Salzquelle scheint beständig zu seyn und beträgt sowohl im Sommer wie im Winter bei jedem Luftdruck 13° R.

Durch mehrmaliges Abwägen in einem hierzu bestimmten Glasfläschen fand ich das spesifische Gewicht = 1,1010, destillirtes Wasser = 1,000 gesetzt.

Die Farbe des Wassers im Becken ist trüb, und selbst in ein Glas geschöpft behält es eine gelbliche Farbe bei, welche erst nach einigen Tagen mit Ablagerung eines gelben Bodensatzes und stetem Aufsteigen von Gasblasen verschwindet und alsdann erst wasserhell genannt werden kann.

Das Wasser hat einen nicht unangenehmen Geschmack, anfangs etwas salzig, hintennach etwas schwach eisenhaft zusammenziehend. Durch seinen grossen Gehalt an Kohlensäuregas wird der Geschmack der festen Bestandtheile etwas gemildert.

Das frisch geschöpfte Wasser ist ganz ohne Geruch, das in der Nase verursachte prickelnde Gefühl rührt von dem reichlich ausströmenden Kohlensäuregas her.

Gasentwicklung aus dem Wasser.

Aus dem mit Heftigkeit hervorsprudelnden Wasser drin-

gen ununterbrochen grosse Luftblasen hervor, die sich büschelförmig ausbreiten und auf der Oberfläche zerplatzen. Schüttelt man eine halbgefüllte Flasche, indem man dieselbe mit der andern Hand fest zuhält, so wird die Hand mit einem heftigen Knalle abgestossen; ganz voll gefüllte und fest verstopfte Krüge platzen öfters, wahrscheinlich in Folge der hohen Temperatur, wodurch das stets ausströmende Kohlensäuregas verursacht wird, jene Wirkung auszuüben.

Chemische Prüfung durch Reagentien.

Die Prüfung durch Reagentien gab gleiche Resultate wie bei dem Sauerwasser.

Quantitative Bestimmung der gasförmigen Bestandtheile des Salzwassers.

A. Eine am 3ten October 1831 gefüllte Gasentwickelungsflasche lieferte nach dem Sieden im Quecksilberapparate auf 100 Kubikzoll Wasser 105,2 Kubikzoll Kohlensäuregas. Das Mittel aus drei Versuchen gab auf 100 Kubikzoll Wasser 105,4 Kubikzoll Kohlensäuregas bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe gemessen, welches für 1 Pfund (à 16 Unzen) 27,931 Kubikzoll ausmacht. Das erhaltene Gasvolumen auf 13° R., als dem der Mineralquelle eigenen Thermometerstand, repartirt, beträgt 111,8 Kubikzoll und für 1 Pfund 29,627 Kubikzoll.

Quantitative Bestimmung der festen Bestandtheile.

B. 4 Pfund (à 16 Unzen) frisch geschöpftes Cronenberger Salzwasser wurden in einer gegen Staub geschützten porzellanenen Abrauchschale bei ganz gelinder Wärme zur Trockne abgeraucht und hinterliessen nach anhaltendem Austrocknen bei 100° C. 145,5 Gran einer gelben Salzmasse, welcher viele würfelförmige Kochsalzkrystalle beigemengt waren. Während dem Abrauchen konnte eine sich ausscheidende vegetabilische Materie eben so wenig wahrgenommen werden wie bei dem Sauerwasser, indem das Wasser bis auf den letzten Rest klar blieb. Dieser Bestandtheil ist daher beiden Quellen fremd.

Digitized by Google

10,000 Theile Salzwasser enthalten demnach 47,434 Gran feste Bestandtheile, welches für 1 Pfund (à 16 Unzen) 36,375 Gran giebt.

Diese 145,5 Gran feste Bestandtheile wurden mit Wasser ausgelaugt und hinterliessen 27,3 geglühte in Wasser unlösliche Bestandtheile, deren weitere Zerlegung unten noch näher beschrieben wird.

Die Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile wäre daher 118,2 Gran.

Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile des Salzwassers.

C. Die in B erhaltene, 5 Unzen betragende Flüssigkeit der in Wasser löslichen Salze wurde so lange mit einer Auflösung von essigsaurem Baryt versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Ausgewaschen, getrocknet und geglüht betrug derselbe 2,7 Gran = 0,926 Schwefelsäure.

D. Der von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde etwas freie Salpetersäure zugesetzt, um die Wirkung der Essigsäure auf das folgende Reagenz aufzuheben, hierauf so lange salpetersaure Silberauflösung hinzugegeben als noch ein Niederschlag von Chlorsilber erfolgte. Gewaschen, getrocknet und geschmolzen betrug derselbe 290,6 Gran = 71,738 Chlor.

Die ganze Menge des hier erhaltenen Chlorsilbers war in ätzendem Ammoniak vollkommen löslich, daher hier eben so wenig Jod vorhanden ist als im Sauerwasser.

E. Nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Baryt- und Silbersalzes wurde die Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt und mit ätzendem Ammoniak neutralisirt, hierauf so lange basisch-phosphorsaures Ammoniak zugesetzt, als noch ein Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia erfolgte. Der gut ausgewaschene und stark geglühte Nie-

Digitized by Google

derschlag betrug an Gewicht 8,3 Gran = 3,320 reiner Bittererde.

F. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde zur Trockne verdunstet und zur Verjagung der flüchtigen Salze der Rückstand einer starken Glühhitze ausgesetzt, hierauf in ein schwefelsaures Salz verwandelt, dessen Krystalle schwefelsaures Natron waren *). Eine directe Prüfung auf Kali gab negative Resultate, eben so auf Lithion.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

G. 1) Die in C erhaltene Menge Schwefelsäure beträgt

	0,926 Gr.
Hierzu wird erfordert an Natron	0,699
	1,166
Wasser	1,807
Krystallisirtes schwefelsaures Natron	3,471.

2) Die in E erhaltene Menge Bittererde beträgt 3,320 Gr. Berechnet man dieselbe als Chlormagnium, so erhält man folgendes Verhältniss:

3,320 Gr. Bittererde sind gleich Magnium	1,992 Gr.
Diese erfordern an Chlor . .	5,875
	7,867
Wasser	7,468
Krystallisirte salzsaure Bittererde	15,335.

3) Zieht man die hier an das Magnium gerechnete Menge Chlor von der in D erhaltenen ab, so erhält man:

Chlor nach D . .	71,738 Gr.
gerechnet sind an Magnium	5,875
	65,863.

*) Dies ist der oben angedeuteten Gründe wegen nicht wahrscheinlich. d. Red.

Digitized by Google

Verbindet man diese 65,863 Gr. Chlor mit Natrium, so entsteht folgendes Verhältniss:

Chlor	. . .	65,863 Gr.
Natrium	. .	43,350
Chlornatrium	.	109,213.

Die in Wasser löslichen Bestandtheile dieses Salzwassers sind demnach:

	wasserleer	krystallisirt
Schwefelsaures Natron	1,664 Gr.	3,471 Gr.
Salzsaure Bittererde .	7,867	15,335
Chlornatrium (Kochsalz)	109,213	109,213.
	118,744	128,029.

Zerlegung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

H. Die in B erhaltenen 27,3 Gran in Wasser unlöslichen Bestandtheile wurden in einem Platintiegel mit Salpetersalzsäure unter der Vorsicht übergossen, dass der Tiegel stets mit einem Uhrglase bedeckt blieb, um einen Angriff von anwesender Flusssäure zu bemerken. Die Auflösung erfolgte unter starkem Aufbrausen, ein Angriff oder Anlaufen des Glases konnte jedoch nicht wahrgenommen werden. Zur Trockne abgeraucht und abermals in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, blieben 2,5 Gran Kieselerde zurück, welche in Aetzlauge vollkommen auflöslich war.

J. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde das Eisenoxyd mittelst ätzendem Ammoniak ausgefällt, und betrug nach dem Auswaschen und Glühen 0,8 Gran.

Das erhaltene Eisenoxyd wurde in einem Silbertiegel mit Aetzlauge ausgekocht, die abgegossene Lauge mit Salzsäure neutralisirt und kohlensaures Ammoniak zugesetzt, wodurch sogleich wenige Flocken Thonerde niederfielen, welche gewaschen, getrocknet und geglüht 0,2 Gran an Gewicht betrugen.

Digitized by Google

Das rückständige Eisenoxyd wurde mit etwas kohlensaurem Natron vor dem Löthrohre zusammengeschmolzen, es gab für Manganoxyd negative Resultate.

Zieht man die Thonerde mit 0,2 Gr. von 0,8 Gr. Eisenoxyd ab, so bleibt für letzteres 0,6 Gr. übrig =

Eisenoxydul . .	0,530 Gr.
Kohlensäure . .	0,332
Kohlensaures Eisenoxydul	0,862.

K. Aus der von dem Eisenoxyd abfiltrirten, etwas überschüssiges Ammoniak enthaltenden Flüssigkeit wurde die Kalkerde durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag stark geglüht, hierauf mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak übergossen, zur Trockne abgeraucht und bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Die Menge des hierdurch erhaltenen kohlensauren Kalks betrug 21,6 Gran.

Die Prüfung desselben auf Strontian geschah wie bei dem Sauerwasser angeführt, ohne jedoch ein günstiges Resultat zu geben.

L. Die von dem kleesauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Abdampfen concentrirt und die Magnesia durch basisch-phosphorsaures Ammoniak ausgefällt. Nach dem Waschen, Trocknen und starkem Glühen betrug dieselbe an Gewicht 4,5 Gran = 1,800 reiner Bittererde. Auf kohlensaure Bittererde berechnet entsteht folgendes Verhältniss:

Bittererde . . .	1,800 Gr.
Kohlensäure . .	1,980
Kohlensaure Bittererde	3,780.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile dieses Salzwassers sind:

Kieselerde . .	2,500 Gr.
Kohlensaures Eisenoxydul	0,862
Thonerde . . .	0,200
Kohlensaurer Kalk .	21,600
Kohlensaure Bittererde	3,780
	28,920.

Der Mehrbetrag von 1,640 Gr., den man hier gegen oben in H erhält, hat dieselbe Ursache, wie schon oben bemerkt worden.

Die Analyse gab folgende Resultate für 4 Pfund Salzwasser:

A. *An gasförmigen Bestandtheilen:*

Kohlensäuregas bei 0° R. und 28″ Barometerhöhe für 100 Kubikzoll Wasser 105,4 Kubikzoll; bei 13° R. 111,8 Kubikzoll.

B. *An festen Bestandtheilen:*

	wasserleer	krystallisirt
Schwefelsaures Natron	1,664 Gr.	3,471 Gr.
Salzsaure Bittererde .	7,867	15,335
Chlornatrium (Kochsalz)	109,213	109,213
Kieselerde . . .	2,500	2,500
Kohlensaures Eisenoxydul	0,862	0,862
Thonerde	0,200	0,200
Kohlensaurer Kalk .	21,600	21,600
Kohlensaure Bittererde	3,780	3,780
	147,686	156,961.

Reducirt man diese Verbindungen auf 1 Pfund (à 16 Unzen), so erhält man folgende Zahlenverhältnisse:

a) *An gasförmigen Bestandtheilen:*

Kohlensäuregas bei 0° R. 27,931 Kubikzoll; bei 13° R. 29,627 Kubikzoll.

b) *An festen Bestandtheilen:*

	wasserleer	krystallisirt
Schwefelsaures Natron .	0,416 Gr.	0,867 Gr.
Salzsaure Magnesia . .	1,968	3,833
Salzsaures Natron (Chlornatrium)	27,303	27,303
Kieselerde	0,625	0,625
Kohlensaures Eisenoxydul .	0,215	0,215
Thonerde	0,050	0,050
Kohlensaurer Kalk . .	5,400	5,400
Kohlensaure Bittererde .	0,945	0,945
	36,920.	39,238.

Digitized by Google

In dem Werkchen des Herrn Medicinalrath Küster in Cronenberg: „Soden und seine Heilquellen, nebst einem Anhange über die Heilquellen von Cronenberg. Hadamar 1820." findet sich pag. 92 folgende Analyse des Herrn Apotheker P. Meyer in Frankfurt für 1 Pfund (à 16 Unzen) dieser Salzquelle, jedoch ohne Angabe, wo dieselbe speciell beschrieben ist.

a) *An gasförmigen Bestandtheilen:*

100 Kubikzoll Wasser lieferten 106,25 Kubikzoll Kohlensäuregas.

b) *An festen Bestandtheilen:*

Schwefelsaures Natron .	0,6000 Gr.
Salzsaures Natron . .	27,7125
Kohlensaure Kalkerde .	6,6750
Kohlensaure Magnesia .	0,1125
Kohlensaures Eisen .	0,2500
Kieselerde . . .	0,4500
	35,8000.

Vergleicht man beide Analysen mit einander, so findet man in der von mir angestellten zwei Bestandtheile mehr als in der des Herrn Meyer, nämlich salzsaure Bittererde und Thonerde, auch ist die Menge der kohlensauren Bittererde bei weitem grösser, es fragt sich nun hier, ob die Mineralquelle erst seit dem Zeitraum von 12 Jahren diese Bestandtheile in ihre Mischung aufgenommen hat, oder ob jene übersehen worden sind? Da eine specielle Angabe über die Ausscheidung der einzelnen Bestandtheile jener Analyse fehlt, so glaube ich eher, dass beide Bestandtheile schon damals vorhanden waren, da die Quelle aus einem kalkreichen Urthonschiefer entspringt, die qualitative Prüfung blos mit frischem Wasser und nicht zugleich mit gekochtem angestellt, und daher die salzsaure Magnesia der Forschung entgangen ist, und die Ausscheidung der kohlensauren Magnesia nach einer mangelhaften Methode vollbracht worden, wodurch jene Differenz entstanden ist.

Digitized by Google

Beide Analysen geben aber zugleich einen sicheren Beweis von dem Reichthum der gasförmigen und festen Bestandtheile dieser Mineralquellen, welche daher als Heilquellen unter die Zahl der wirksamsten zu setzen seyn möchten.

Notiz über die Wirkung der Oxalsäure auf den Zucker;

von

J. W. Döbereiner.

Wenn man gleiche Theile krystallinische Oxalsäure und weissen Rohrzuckers mit einander vermengt zu Pulver zerreibt und das pulvrige Gemenge in eine Platinschale etwa eine Stunde lang der Temperatur (d. h. den Dämpfen) des kochenden Wassers aussetzt, so zerfliesst dasselbe rasch zu einer Flüssigkeit, die anfangs farblos erscheint, bald aber dunkelgelb, zuletzt schwarzgrün und dabei ganz dickflüssig wird. Die so veränderte Masse löst sich in Wasser mit braungelber Farbe auf. Wird die Auflösung derselben mit kohlensaurem Kalk vermischt, so bildet sich, unter starkem Aufbrausen, oxalsaurer Kalk und in dem vorhandenen Wasser bleibt eine braungelbe Materie aufgelöst, die nach dem Verdunsten des erstern wie ein Pflanzenextract erscheint und nicht süss, sondern fast fade und erst hintennach etwas herb schmeckt. Dieselbe ist zusammengesetzt aus einer im Weingeist (von 65 p. C. Alkoholgehalt) auflöslichen und einer darin unauflöslichen Substanz: erstere erscheint im isolirten Zustande wie eingetrockneter Firniss, schmeckt ein wenig herb, löst sich leicht im Wasser zu einer nicht gährungsfähigen braungelben Flüssigkeit auf, und wird nicht von Zinnchlorür, Eisenoxydsalzen und Hausenblasenauflösung, wohl aber schnell von salpetersaurem

Quecksilberoxydul und langsam von essigsaurem Bleioxyd gefällt; letztere ist nur im Wasser auflöslich und giebt im aufgelösten Zustande sowohl mit essigsaurem Bleioxyd als auch mit Oxalsäure weisse pulverige Niederschläge, ist also ein Kalksalz, d. h. eine Verbindung von Kalk mit einer eigenthümlichen Säure, welche, nach einigen vorläufigen Versuchen zu urtheilen, aus Oxalsäure und einer besondern organischen Materie zusammengesetzt zu seyn scheint.

Honig giebt mit Oxalsäure auf die angegebene Art behandelt gleiche Resultate.

Traubensäure wirkt bei einer Temperatur von + 100 Cels. nicht auf den Zucker.

Trocknes Amylum und krystallisirte Oxalsäure wirken bei dieser Temperatur ebenfalls nicht auf einander. Befeuchtet man aber das Gemenge mit Wasser, so löst sich dasselbe nach einigen Minuten zu einer klaren Flüssigkeit auf, die wie eine kochende Mischung von Amylumkleister und Schwefelsäure, den Geruch des frischen Malzes verbreitet, aber keine weitere Veränderung erleidet.

Vorstehende Versuche wurden in der Absicht angestellt, um zu erfahren, ob die Oxalsäure sich mit dem Zucker zu Weinsteinsäure verbinden könne, weil $C\overset{3}{O} + C\overset{2}{H}\overset{2}{O} = \overset{2}{C}\overset{2}{H}\overset{5}{O}$ oder $CH\overset{4}{O} + C\overset{2}{H}\overset{2}{O} = \overset{2}{C}\overset{3}{H}\overset{6}{O}$.

Die Thier-Chemiker werden untersuchen, ob die giftige Wirkung der Oxalsäure auf den thierischen Körper durch eine jener Metamorphose des Zuckers analoge Veränderung der organischen Materie der Magensubstanz oder durch die starke Affinität dieser Säure zum Kalk (welcher zu den unorganischen Bestandtheilen der Magensubstanz gehört) bedingt sey. Der sogenannte Magenkrebs, woran Napoleon gestorben seyn soll, ist vielleicht durch den Genuss von oxalsaurer

Digitized by Google

Limonade oder durch freiwillige Bildung der Oxalsäure im Magen herbeigeführt worden.

Tabelle über das specifische Gewicht der Auflösungen von Zucker in Wasser in Gewichts-Procenten;

vom

Mechanikus Niemann

in Alfeld.

Für einen besondern Zweck war es mir unumgänglich nothwendig, die specifischen Gewichte der wässrigen *Zucker*-Auflösungen, beides, Zucker und Wasser, nach Procenten zusammengemischt, zu wissen. In denen mir zu Gebote stehenden literarischen Hülfsmitteln fand ich keine für mich passende und genügende Tabelle; ich war daher gezwungen, selbst eine solche anzufertigen, und erlaube mir nachstehend das Ergebniss meiner Beobachtung mitzutheilen.

Mein Verfahren hiebei bestand in Folgendem: Das destillirte Wasser wurde in dem Gefässe, in dem die Auflösung gemacht werden sollte, genau abgewogen, der fein gepulverte und genau abgewogene Zucker, welches sogenannter Raffinade war, zugeschüttet, das Gefäss mittelst einer aufgeschliffenen Glasplatte bedeckt, und durch öfteres Umschütteln die Auflösung befördert, nachdem dieses geschehen war, auf die bestimmte Temperatur gebracht, und mittelst eines Aräometers, welches in Wasser noch eine zuverlässige Genauigkeit von $\frac{1}{30,000}$ hatte, das specifische Gewicht bestimmt.

Die Temperatur = + 14° Reaumur.											
Gewichts-Procente von		Specifisches Gewicht der Mischung	Gewichts-Procente von		Specifisches Gewicht der Mischung	Gewichts-Procente von		Specifisches Gewicht der Mischung	Gewichts-Procente von		Specifisches Gewicht der Mischung
Zucker	Wasser		Zucker	Wasser		Zucker	Wasser		Zucker	Wasser	
0	100	1,0000	18	82	1,0738	36	64	1,1582	54	46	1,2546
1	99	1,0035	19	81	1,0784	37	63	1,1631	55	45	1,2602
2	98	1,0070	20	80	1,0830	38	62	1,1681	56	44	1,2658
3	97	1,0106	21	79	1,0875	39	61	1,1731	57	43	1,2714
4	96	1,0143	22	78	1,0920	40	60	1,1781	58	42	1,2770
5	95	1,0179	23	77	1,0965	41	59	1,1832	59	41	1,2826
6	94	1,0215	24	76	1,1010	42	58	1,1883	60	40	1,2882
7	93	1,0254	25	75	1,1056	43	57	1,1935	61	39	1,2938
8	92	1,0291	26	74	1,1103	44	56	1,1989	62	38	1,2994
9	91	1,0328	27	73	1,1150	45	55	1,2043	63	37	1,3050
10	90	1,0367	28	72	1,1197	46	54	1,2098	64	36	1,3105
11	89	1,0410	29	71	1,1245	47	53	1,2153	65	35	1,3160
12	88	1,0456	30	70	1,1293	48	52	1,2209	66	34	1,3215
13	87	1,0504	31	69	1,1340	49	51	1,2265	67	33	1,3270
14	86	1,0552	32	63	1,1388	50	50	1,2322	68	32	1,3324
15	85	1,0600	33	67	1,1436	51	49	1,2378	69	31	1,3377
16	84	1,0647	34	66	1,1484	52	48	1,2434	70	30	1,3430
17	83	1,0693	35	65	1,1533	53	47	1,2490			

Anmerkung. Diese Tabelle stimmt sehr genau mit den Beobachtungen von Brandes über die specifischen Gewichte der Auflösung von Zucker in Wasser überein, die ebenfalls bei einer Temp. von 14° R. angestellt wurden und im XXII. Bande S. 70 des Archivs mitgetheilt sind. d. Red.

Vulpulin, ein eigenthümlicher Stoff in Lichen vulpinus L. (Parmelia vulpina Ach., Cornicularia vulpina Dec.);

von

Bebert.

Nach den Berichten von Robiquet und Blondeau (*Journ. de pharmac. année XVII.* p. 696) wird diese Substanz durch Behandeln der gelben Flechte mit Alkohol erhalten, wo sie sich beim Verdampfen und Erkalten des Auszugs im unreinen Zustande abscheidet. Durch Behandeln mit Aether, heissem Alkohol und Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren wird sie gereinigt.

Das Vulpulin krystallisirt in abgeplatteten rectangulären, auch zarten seidenartigen Säulchen von schön citronengelber Farbe, ist durchsichtig, an der Luft unveränderlich, leicht schmelzbar in der Hitze, und bei vorsichtigem Erhitzen ohne Veränderung flüchtig. Beim raschen Erhitzen in verschlossenen Gefässen verkohlt es unter Entwickelung von Gasarten, brenzlichem Oel und säuerlichem Wasser, ohne Spur von Ammoniak. Auch beim Verbrennen liefert es keinen Stickstoff. Chlor trübt dasselbe; concentrirte Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure verändern es nicht. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, aber sehr löslich in kochendem; die Lösung kann Syrupdicke annehmen, ohne zu krystallisiren. Auch in heissem Alkohol ist es sehr löslich, beim Erkalten krystallisirt es zum Theil heraus. Auch ist es leichtlöslich in Aether, fetten Oelen und Alkalien, besonders in Ammoniak. Die wässrige Lösung wird durch frischgefällte Alaunerde gefällt, auch essigsaures Bleioxyd, Zinnsolution und salpetersaures Quecksilberoxydul so wie Oxyd fällen dieselbe.

Die Berichterstatter fügen noch hinzu, dass die wässrige

Lösung des Vulpulins sauer reagire, und dass die ammoniakalische Lösung, zur Trockne verdampft, auf Zusatz von Kali Ammoniak entwickele. Es wäre sonach diese Substanz eine Säure, welche sie Vulpulinsäure (*Acide vulpinique*) nennen. Bebert schlägt das Vulpulin so wie den *Lichen vulpinus* zum Gelbfärben der Zeuge vor *).

Notiz über Bildung von rauchender Schwefelsäure und Essigsäurehydrat, mit Hülfe des Platinmohrs und über Runge's electrische Kette;

von

J. W. Döbereiner.

Es ist mir gelungen, ein Gemisch von 2 Vol. schwefliger Säure und 1 Vol. Sauerstoffgas mit Hülfe des hygroskopisch-feuchten Platinmohrs zu rauchender Schwefelsäure zu verdichten und ein Gemisch von gleichen Volumtheilen ölbildendem Gas und Sauerstoffgas durch ganz trocknen Platinmohr zu Essig, d. h. Essigsäurehydrat, zu condensiren, jedoch so langsam, dass der Process mehrere Tage dauert.

Runge's electrische Kette, bestehend aus Eisen und Zink, hat die sonderbare Eigenschaft, dass sie ihre chemische Thä-

*) Diese Notiz lässt noch Vieles zu wünschen übrig. Die Eigenschaften der neuen Substanz sind sehr unvollständig angegeben; so vermisst man unter andern sogar den Geschmack. Ihre Verbindungen sind kaum angedeutet; während die Berichterstatter saure Eigenschaften an ihr wahrnahmen, deutet der Verfasser auf Verbindungen derselben mit Säuren hin.

d. Red.

Digitized by Google

tigkeit, d. h. ihre wasserzersetzende Kraft am stärksten bei Tage und im Sonnenlichte äussert, und dass diese ihre Action in der Nacht sich oft bis zu o vermindert. Ich gewahrte diese Erscheinung, als ich eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol der Einwirkung jener Kette, die ich aus Eisenfeile und granulirtem Zink gebildet hatte, in der Absicht aussetzte, um zu erfahren, ob dadurch der Alkohol zersetzt und zu Aether, oder zu $C\overset{3}{H}$ (dem Gegensatze der Oxalsäure, welcher uns noch fehlt) reducirt werde. Ich glaube die Ursache derselben, d. h. die energische Thätigkeit der Kette am Tage, in der durch die dunkle Farbe des Eisens hervorgerufenen, Wärme erregenden Kraft des Sonnenlichtes suchen und das Aufhören der Action der Kette in der Nachtzeit als Folge des Mangels an Wärme (oder Wärmedifferenz), wenn diese die Ursache des Auftretens der Electricität ist, betrachten zu dürfen. Mögen aber Physiker die Sache näher untersuchen.

Zweite Abtheilung.

Naturgeschichte und Pharmacognosie.

Pharmocognostische Notizen;

von

Guibourt.

(Aus dem Journal de Pharmacie année XVII. p. 700 u. s. w., mit Bemerkungen von Geiger).

I. Ueber die Aloe-Sorten des Handels.

Guibourt bemerkt zuerst, dass die Unterscheidung der Aloe-Arten in Succotrinische, Leberaloe und Rossaloe, so wie sie in Frankreich bisher angenommen wurde,

Digitized by Google

zum Theil Unrichtigkeit enthalte, dass unter diesen Namen oft ganz verschiedene Sorten Aloe vorkommen. Derselbe verdankt Pereira in London Muster verschiedener Aloe-Sorten.

1) Aechte *Aloe succotrina*, welche schon von Ainsli und Duncan ziemlich gut beschrieben wurde. Es sind Stücke von röthlichbrauner Farbe, glänzend wie Firniss, ziemlich durchscheinend in kleinen Stücken mit lichtbrauner Farbe, sehr leicht pulverisirbar; giebt ein goldgelbes Pulver; in der Wärme der Hand wird sie weich und lässt sich kneten wie Wachs; der Geruch ist nicht unangenehm aromatisch, myrrhenähnlich. Eine andere Sorte *Aloe succotrina* war weniger durchscheinend, wurde an der Luft matt und war weniger zerbrechlich, die übrigen Eigenschaften kamen mit den beschriebenen überein.

2) Aechte Leberaloe. Diese Aloe ist undurchsichtig und hat eine Leberfarbe, sie fliesst in den Gefässen wie Pech zusammen, übrigens ist sie ziemlich hart und schwer zu zerbrechen, der Geruch ist dem von *Aloe succotrina* gleich. Beide Aloe-Sorten kommen von Bombay nach England in Büffelhäuten eingeschlossen. Einem Londner Droguist zu Folge soll man die succotrinische Aloe in der Masse von *Aloe hepatica* selbst, wo sie eine Art Ader in der Mitte bildet, finden. Der ähnliche Geruch beider Aloe-Arten lässt schliessen, dass sie von ein und derselben Pflanze kommen; indessen glaubt Guibourt nicht, dass sie das Produkt ein und derselben Operation sey.

Die oben beschriebene *Aloe succotrina* besitze ich unter diesem Namen nicht, allein eine Sorte *Aloe hepatica* in Thierhäuten zeigt überaus viel Aehnlichkeit mit Guibourt's Beschreibung, sowohl was Glanz als Farbe betrifft, nur ist sie der Beschreibung nach etwas weniger durchscheinend, alle übrigen Eigenschaften stimmen damit zusammen, und es scheint mir die Angabe des englischen Droguisten sehr wahrscheinlich. Die Leberaloe hat nämlich die Eigenschaft, unter Luft-

Digitized by Google

zutritt sich zu verdunkeln, daher die Stücke von aussen nach innen zu immer heller erscheinen, und es ist sehr denkbar, dass die Leberaloe, wenn sie zum Verschicken in Thierhäute gepackt wird, beim nachherigen Zusammenfliessen der Masse nicht selten ein verschiedenartig gefärbtes adriges Ansehen erhält. Die zähe Beschaffenheit, welche Guibourt bei der Leberaloe beobachtete, gilt nur bei frischer, denn ich besitze alte matte Leberaloe von rissiger Beschaffenheit und ziemlich dunkler Farbe von aussen, aber heller leberfarben im Innern, die sehr zerbrechlich und leicht zerreiblich ist. Hiernach ist also die von Guibourt als ächte *Aloe succotrina* beschriebene Art nichts als eine feine Sorte Leberaloe.

Guibourt macht in seiner Abhandlung auf die Unterschiede der Cap-Aloe, gewöhnlich *Aloe succotrina*, auch *Aloe lucida* genannt, von der beschriebenen aufmerksam. Die Farbe ist viel dunkler schwarzbraun, zum Theil ins Grünliche schimmernd, in kleinen Lamellen roth durchscheinend, der Geruch durchaus verschieden, sehr widerlich, gewöhnlich wird er als Typus des Aloe-Geruchs angenommen. — Wir setzen noch hinzu, dass diese Aloe nicht in Thierhäuten, sondern in Kisten verschickt im Handel vorkommt. — Nach Guibourt's Meinung kommt die beschriebene sogenannte ächte *Aloe succotrina* und *Aloe hepatica* von *Aloe perfoliata L.* (*Aloe succotrina Dec.*), die Cap-Aloe hingegen von *Aloe spicata Willd.?*

Nicht selten wird mit der *Aloe hepatica* auch die *Aloe barbadensis* verwechselt oder damit zusammengeworfen. Diese kommt aber von der Insel Barbados in grossen Kürbisschalen zu uns, ihre Farbe ist schmutzig schwarzbraun, hie und da mit einem gelblichen Pulver bedeckt, wenig fettglänzend, der Bruch uneben, zum Theil körnig oder kleinmuschlich, häufig zeigen sich Poren im Innern, der Glanz ist etwas stärker als die äussere Fläche, zum Theil aber doch nur schim-

mernd; an den Kanten ist sie ganz undurchsichtig, leicht zerreiblich, giebt ein schmutzig gelbes Pulver mit einem Stich ins Bräunliche; der Geruch ist noch widerlicher als von *Aloe capensis*, zugleich Safranähnlich. Der Geschmack ist, wie bei den übrigen Aloe-Arten, widerlich bitter, unter den beschriebenen am widerlichsten.

Um die beschriebenen Aloe-Sorten besser zu unterscheiden, hatte man sie schon früher, behufs einer im Druck befindlichen *Pharmacopoea Badensis*, die zugleich nach besonderer Einrichtung *Pharmacopoea universalis* ist, hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Weingeist untersucht. Die Resultate sind folgende:

Aloe hepatica mit 8 Theilen Wasser kalt behandelt, löste sich beinahe die Hälfte auf; mit wässrigem Weingeist (aus gleichen Theilen Wasser und gewöhnlichem Alkohol bereitet) eben so behandelt, löste sich alles bis auf $\frac{1}{10}$ auf; das Ungelöste war grösstentheils Eiweissstoff.

Aloe capensis oder *lucida* löste sich etwas über die Hälfte in kaltem Wasser; in verdünntem Weingeist löste sie sich bis auf $\frac{1}{10}$ schwarzbraunen Rückstandes, der seinem Verhalten nach sogenannter oxydirter Extractivstoff mit einer Spur Eiweiss war; beim Einäschern blieb eine eisenhaltige Asche zurück.

Von *Aloe Barbadensis* löste sich etwas über $\frac{1}{3}$ in kaltem Wasser; wässriger Weingeist löste sich ebenfalls bis auf $\frac{1}{10}$, der Rückstand war dem der vorhergehenden Sorte ähnlich, er hinterliess aber beim Verbrennen mehr Kieselerde und eisenhaltige Asche.

Schliesslich wollen wir noch die Preise der verschiedenen Aloe-Sorten in England, wie sie Guibourt mitgetheilt, angeben:

Aechte succotrinische Aloe das Pfund 7 Schilling.

— Leberaloe, das Pfund $4\frac{1}{2}$ Schilling.

Aloe von Barbados, das Pfund $3\frac{1}{2}$ Schilling.

— vom Cap oder *lucida*, das Pfund $\frac{1}{2}$ Schilling.

Man ersieht hieraus, dass die für die beste gehaltene Aloe bei weitem die wohlfeilste ist, indem ihr Preis nur $\frac{1}{15}$ von dem der ächten *Succotrina-Aloe* ist.

II. Ueber die Catechu-Sorten.

Bisher unterschied man vorzüglich zwei von Davy analysirte Catechu-Sorten, nämlich eine mit der Benennung Catechu von Bengalen, die andere Catechu von Bombay. Indessen herrscht über beide noch viele Verwirrung. Guibourt sandte daher 9 verschiedene Sorten an Pereira nach England, um über die Benennung derselben nähere Auskunft zu erhalten. Die Antwort war, dass die englischen Droguisten und Kaufleute diese Benennung gar nicht kennen. Von Bombay komme gar kein Catechu nach England, also existire auch kein Catechu von Bombay; alles Catechu aber, welches nach England komme, komme über Bengalen, daher man mit dem Ausdruck Catechu von Bengalen verschiedene Sorten bezeichnen könne. Pereira glaubt, dass das von Davy unter dem Namen Catechu von Bombay untersuchte eine schwärzliche Sorte Catechu sey.

Die von Guibourt an Pereira abgesandte Catechu-Arten sind:

1) Catechu in Kugeln. In abgerundeten 3 4 Unzen wiegenden Broden von röthlicher Farbe und matt, im Bruch wellenförmig marmorirt, auf der untern Seite, wo es während dem Trocknen auflag, eine grosse Menge Spreublättchen, wahrscheinlich von Reishülsen zeigend.

2) Braunes Catechu. In abgeplatteten kreisförmigen Kuchen, von dunkelbrauner Farbe, sehr hart und gewichtig, im Bruche glänzend. Es fehlt wie das erste im Handel. — In Deutschland sind beide Sorten im Handel. G.

Digitized by Google

3) **Catechu, reines in Massen.** Von dunkel braungelblicher Farbe, gleichförmig, eben im Bruche und muschlich, eingewickelt in grosse netzartig geaderte Blätter; erschien vor ohngefähr 15 Jahren im Handel und ist von vorzüglicher Qualität.

4) **Mattes Catechu in Parallelepipeden,** 2 Zoll lang, eben so breit und 1 Zoll hoch, aussen rein von Spreublättern u. s. w., im Bruche das Ansehen von No. I. zeigend, häufig jedoch ist es mehr matt und grünlich, aus parallelen Schichten bestehend, die sich leicht trennen lassen und beinahe das Ansehen von einer Rinde haben. Dieses Catechu enthält Stärkmehl. Vor einigen Jahren fand es sich in grosser Quantität bei einem Droguisten in Paris.

5) **Weissliches Catechu,** welches Pereira unter dem Namen Katha suffaid oder nach Wallich vielmehr Saffaed oder Suffaed erhielt, welcher Ausdruck weiss oder blass bezeichnet. Dieses Catechu scheint als kleine Brode oder abgerundete platte Kügelchen von einem Zoll im Durchmesser vorzukommen; häufig ist aber diese Form während dem Trocknen verändert und wenig erkennbar, aussen ist es schwarz, aber innen fast weiss und ganz matt; es ist hart und gewichtig wie ein Stein, und man kann es im ersten Anblick für einen schwärzlichen Stein halten. Dieses Catechu hat einen adstringirenden, dann sehr bittern, hierauf wenig zuckerigen Geschmack, mit einem rauchähnlichen Nachgeschmack, und verdankt wahrscheinlich seine äussere schwarze Farbe dem Rauch, worin es getrocknet wurde.

6) **Stärkmehl-haltiges Catechu in kleinen kubischen Broden.** Ein Kunstprodukt in Europa, vielleicht auch dass es in Indien schon bei der Bereitung mit Mehl vermischt wurde.

7) **Harziges Catechu in Würfel,** so nennt Gui-

bourt das jetzt auch in Deutschland häufig vorkommende Catechu in zollgrossen Würfeln, welches sich durch seine etwas dunkle Farbe von aussen und hellbräunliche im Innern, so wie durch seine leichte lockere Beschaffenheit auszeichnet. Es zergeht gänzlich im Munde, ist sehr adstringirend ohne einen zuckerigen Nachgeschmack, in Wasser ist es grösstentheils löslich, das Unlösliche erhält ein in kochendem Wasser schmelzbares und in Alkohol lösliches Harz, daher ihm Guibourt diesen Namen gab.

8) Braunes Kiesel-haltiges Catechu, kommt in abgerundeten Broden kuglich oder abgeplattet vor, von beträchtlichen Volumen und öfter gegen 1 Pfund wiegend, die Farbe ist dunkelbraun gleichförmig, der Bruch dicht, ein wenig schimmernd, am Lichte zeigen sich glänzende Punkte von Kieseltheilen; es ist sehr hart und gewichtig und hinterlässt beim Verbrennen gegen 26 p. C. erdige Theile. Dieses Catechu kommt jetzt häufig im Handel vor, scheint ein Kunstprodukt zu seyn und soll wahrscheinlich die Sorte No. 2. ersetzen. In London geht diese Sorte speciell unter dem Namen *Terra Japonica*.

9) Schwarzes und schleimiges Catechu in parallelepipedischen Broden von 18 Linien Länge und 1 Zoll Höhe; es hat ganz das äussere Ansehen von Catechu No. 4, aber im Innern ist es schwarz und glänzend, der Geschmack ist schmierig und wenig adstringirend.

Guibourt bemerkt am Ende dieser Abhandlung, dass es doch, trotz der Versicherung von Pereira, wahrscheinlich eine Sorte von Catechu von Bombay oder Goa gebe, indem schon Garcias den Baum Caté (Acacia Catechu) als auf der Halbinsel Cambaye, zu Goa und andern benachbarten Orten wachsend angiebt, und Ainslie sagt, dass man nach Europa 2 Sorten Catechu aus Indien bringe, eine blasse, die von der Provinz Canara durch Bengalen, eine andere von

braungelblicher Farbe, welche von Behar durch Bombay komme; überdies kommt eine dritte Sorte von Nepaul, nach der Angabe des Obersten Kirkpatrick, endlich findet man nach Ainslie in einer grossen Zahl von Bazars in Indien zwei andere dem Catechu ähnliche Substanzen, welche von den einheimischen und europäischen Aerzten angewendet werden. Diese beiden Substanzen sind das Cutta camboo und das Cashcuttu in den Königreichen Pegu, Achem und Mysore aus den Früchten der Areca Catechu bereitet *).

Früher leitete man das Catechu von *Acacia* (*Mimosa*) *Catechu* ab; nach Heine's Angabe soll es aber vorzüglich aus den Nüssen von *Areca Catechu* bereitet werden, dem jedoch Hamilton und andere Neuere widersprechen; nach mehreren dieser Angaben sollen die Areca-Nüsse scharf aber nicht adstringirend seyn und werden nur zum Kauen mit Betel vermischt gebraucht. — Im Besitz von frischen kräftigen Areca-Nüssen stellten wir einige Versuche über dieselben an. Der Geschmack derselben ist stark adstringirend mit einem besondern etwas salzigen Nachgeschmack. Der kalte wässrige mässig verdünnte Auszug gab mit salzsaurem Eisenoxyd eine dunkelgrüne Färbung und später einen flockigen grünlichgrauen Niederschlag, mit Leimauflösung entstand Trübung und fleischfarbiger flockiger Niederschlag. Nach diesen wenigen Versuchen enthalten die Areca-Nüsse allerdings eisengrünenden Gerbstoff und können darum wohl zur Bereitung einer Art Catechu verwendet werden. G.

*) Ueber Catechu vergleiche noch besonders Dierbach im Magazin für Pharmacie B. 35. S. 215 ff., ferner Nees v. Esenbeck im ersten Bande dieser Annalen S. 243.

Digitized by Google

III. Ueber die Kino-Sorten.

Guibourt beschreibt in seiner *Histoire des drogues simples* 2 Sorten Kino. Es sind dieselben, welche ich in meinem Handbuch als ostindisches und africanisches Kino B. 2. S. 1381 – 1382. beschrieben habe; ausserdem redet er noch von einigen Sorten, die er für blosse Varietäten der angegebenen hält. Ferner beschreibt er neuholländisches Kino von *Eucalyptus resinifera* (Vergl. mein Handb. *B.* 2. S. 1383). Ausser diesen handelt er in dem Aufsatz des *Journ. de pharmacie* eine ihm neue Sorte ab, welche er von Pereira erhielt, die dieser für das wahre *Gummi Gambir* (*Gambie*) oder das *Adstringens Fothergilli* hält. Es fand sich in einem Droguerie-Magazin in England und soll aus Afrika in grossen Kisten kommen. Diese Substanz besteht aus kleinen Fragmenten, welche Tropfen oder länglichte Thränen bildet, die über die Rinde eines Baumes flossen, wo sie austrockneten; in Masse erscheint sie schwarz, aber gegen das Licht gehalten ist sie mit dunkelrubinrother Farbe durchscheinend, alle Fragmente zeigen auf einer Seite Reste einer grauen Rinde, von der sie abgekratzt wurden; auf der Oberfläche sind sie runzlich und wie canellirt, der Geschmack ist sehr adstringirend; in kaltem Wasser schwillt die Substanz auf, das Wasser färbt sich langsam schwach roth und es *löst sich* sehr wenig. Betrachtet man die aufgeschwollene Masse genauer, so sieht man, dass sie selbst in einzelnen Fragmenten sehr ungleich gefärbt ist; einzelne Theilchen sind kaum oder gar nicht gefärbt, haben das Ansehen von unlöslichen zähen elastischem Gummi, während andere eine Verbindung dieses Gummi's mit dem färbenden durch den Sauerstoff der Luft unlöslich gewordenen Princips zu seyn scheinen. Kochendes Wasser löst weit mehr und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit, welche sich beim Erkalten stark trübt; ein grosser Theil der häutigen Substanz bleibt aber immer unangegriffen. Hier-

nach ist dieses Kino ein ungleiches Gemenge von Gummi und einem rothen adstringirenden Saft, die gleichzeitig aus der Pflanze ausfliessen.

Nach der Beschreibung, welche Fothergill von dem *Gummi Gambir* giebt, scheint es Guibourt höchst wahrscheinlich, dass es die hier beschriebene Sorte Kino ist und die demnach wohl das Produkt von *Pterocarpus erinaceus* seyn mag.

Das von Guibourt beschriebene Kino kenne ich nicht, hielt indessen bisher das jetzo in kleinen scharfkantig glänzenden, leicht zerreiblichen Bruchstücken von stark adstringirendem Geschmack, gegen das Licht gehalten mit prächtig rubinrother Farbe durchscheinend, für das ächte afrikanische. (Vergl. auch mein Handb. der Pharmacie B. 2. S. 1381). G.

IV. Ueber Opium-Sorten.

Guibourt unterscheidet 4 Sorten Opium.

1) Opium von Smyrna; kommt in mehr oder minder beträchtlichen meistens unförmlichen und abgeplatteten Massen vor, weil es anfangs ziemlich weich war, seine Oberfläche ist mit einem Rumex-Samen bedeckt, es schwärzt sich an der Luft und trocknet aus und hat einen sehr durchdringenden virösen Geruch. In der Regel ist dieses die beste Sorte.

2) Opium von Constantinopel, in kleinen abgeplatteten regelmässig linsenförmigen Kuchen vorkommend, von 2 — 2½ Zoll Durchmesser, immer mit einem Mohnblatt bedeckt, dessen Mittelnerv die Masse in 2 gleiche Theile theilt, der Geruch ist dem vorhergehenden gleich, aber schwächer; es schwärzt sich an der Luft und trocknet aus. Einige glauben, dass dieses Opium nichts als Smyrnisches sey, welches in Constantinopel häufig mit Gummi vermischt werde.

3) Opium von Aegypten, in kreisförmigen abgeplat-

Digitized by Google

teten, ziemlich regelmässigen Kuchen, breiter als die vorhergehenden, sehr rein auf ihrer Oberfläche, die mit einem Blatt bedeckt zu seyn schien, von dem man nur noch Spuren sieht. Dieses Opium unterscheidet sich von den vorhergehenden durch seine rothgelbe Farbe, welche der Leberaloe ähnlich ist, durch seinen minder starken Geruch und dass es an der Luft weich wird, anstatt auszutrocknen, auch hat es eine etwas glänzende Oberfläche und fühlt sich etwas fettig an.

Bei vergleichenden Versuchen erhielt Guibourt aus dem wässrigen Extract von 4 Unzen Opium mittelst Ammoniak folgende Mengen von noch unreinem Morphiums:

Smyrnisches Opium lieferte		7	Drachmen	40	Gran.
Aegyptisches	— —	4	—	40	—
Opium von Constantinopel	—	4	—	55	—

4) Ostindisches Opium. Dieses Opium ist in England sehr rar, nach Pereira unterscheidet man 3 Sorten: das von Patna, Malwa und Benares. Guibourt erhielt die Sorte von Malwa. Es sind kleine längliche abgeplattete Stücke, die noch nicht 1 Unze wiegen, das Aeussere ist rein ohne Blätter und Samen, das Innere schwärzlichbraun, ziemlich weich und glänzend wie ein Extract, der Geschmack ist etwas stechend, dann sehr bitter mit einem widerlichen Nachgeschmack, es hat einen Geruch nach Rauch, nur wenig virös, sehr verschieden von dem des levantischen Opiums; dieser Geruch scheint anzuzeigen, dass es einer Art Röstung unterworfen wurde. 42 Gr. Opium lieferten mit kaltem Wasser behandelt 24 Gr. trocknes Extract. Der Rückstand hatte nicht den virösen Geruch und die klebrige Consistenz von dem des levantischen Opiums; das Extract roch wie das Extract von gewöhnlichem Opium. Mit Ammoniak behandelt lieferte es nur 3 Gr. unreinen Morphiums, was auf 4 Unzen berechnet 2 Drachme und 2 Scrupel beträgt. Es ist dieses

Digitized by Google

also die schlechteste Sorte Opium. Das von Patna soll jedoch besser seyn.

Sibirischer Thee.

Der Surrogate, die man zur Ersetzung der wahren in China und Japan einheimischen *Thea viridis* vorgeschlagen hat und wirklich benutzte, sind ausserordentlich viele; ja fast in jedem Lande in allen fünf Welttheilen sind dergleichen versucht worden. Gewiss eines der vorzüglichsten und doch wenig bekannten Kräuter, die dazu dienen könnten, besitzt Sibirien, was um so auffallender ist, da aromatische Gewächse eher die südlichen und warmen als die rauhen kalten nördlichen Länder bewohnen.

In der Nähe des Baikalsees, an dessen hohen felsigen Ufern wächst das *Polypodium fragrans L.* oder *Aspidium fragrans* der Neueren. Dieses seltene, schöne und überaus wohlriechende Farrenkraut, sagt Pallas, wird von den Buräten unter dem Namen *Serlik*, auf den höchsten Felsen, wo es aus den Ritzen wächst, gesammlet und als ein Gesundheits-Thee wider ihre meist scorbutisch-gichtischen Zufälle getrunken. Man könnte es aber, setzt dieser berühmte Naturforscher hinzu, auch seiner Annehmlichkeit wegen trinken, ja es erhöht den Geschmack des gemeinen grünen Thees zum höchsten Grade, wenn man ein oder zwei Blüthenstengel davon mit jenem infundirt. Der Geruch desselben ist so dauerhaft und durchdringend, dass er sich ganzen Kräuterbündeln und Kisten voll Papier mittheilt und lange anhängt.

Dierbach.

Nachrichten des Herrn Raffles von dem Upas-Baum.

Der nunmehr verstorbene sehr achtungswerthe Gönner und Beschützer der Naturforscher, Sir Thomas Stamford Raffles, welcher mehrere Jahre lang Gouverneur der Insel Java war, giebt von dem berüchtigten Baume Bohon-Upas folgende Nachrichten:

Der Baum, welcher das gefürchtete Upasgift liefert, wächst in einem Districte an der Ostspitze der Insel Java; er gehört in die Klasse Monoecia nach dem Linnéischen System. Es ist einer der grössten Bäume, welche die javanischen Wälder hervorbringen, sein Stamm erhebt sich bis zu einer Höhe von 60 – 80 Fuss, wo erst die Aeste beginnen. Seine Rinde ist weisslich und hat unten der Erde nahe die Dicke eines Daumens. Macht man einen Einschnitt in dieselbe, so fliesst reichlich ein Milchsaft heraus, der das Upasgift liefert. Die Kunst es zu bereiten ist ein Geheimniss, welches nur die Bewohner des Districtes, in welchem der Baum wächst, kennen. Die innere Rinde oder der Bast der jungen Bäume dient zur Bereitung eines groben Stoffes, womit arme Leute sich bekleiden; diese Kleider haben aber den Nachtheil, dass, wenn sie auf der Haut durch den Regen nass werden, sehr heftiges Jucken entsteht. Wenn ein alter Stamm umgehauen wird, so dass eine grosse Quantität des Saftes auf einmal ausläuft, so bildet sich um ihn herum eine Atmosphäre voll schädlicher Ausdünstungen, wovon alle jene, die sich ihr nähern, Hautausschläge bekommen, die jedoch mehr lästig als gefährlich sind; diesen einzigen Fall abgerechnet, kann man sich dem Bohon-Upas nähern und selbst auf ihn steigen ohne alle Gefahr; es ist falsch, dass alle Vegetation um ihn herum ausstirbt, denn sein Fuss ist so gut von Gebüschen und Pflanzen umgeben wie jeder andere Baum auch.

Digitized by Google

Das Upasgift scheint hauptsächlich auf das Gefässsystem zu wirken und eine Blutanhäufung in den Gefässen der Brust zu veranlassen. Die Symptome, welche man anfangs bemerkt, sind ein beständiges Zittern der Glieder, begleitet von einem Gefühl von Unruhe und Mattigkeit; darnach folgen Ohnmachten, Convulsionen, beschleunigtes Athmen und ein reichlicher Speichelfluss, endlich stellt sich eine krampfhafte Zusammenziehung in den Brustmuskeln, heftiges Erbrechen und eine quälende Agonie ein, die den Tod beschliesst. (*Bibliotheque universelle Janvier* 1831. *p.* 63).

Dritte Abtheilung.

Physiologie, Toxikologie und Therapie.

Ueber die Wirkung des Alauns;

von

J. L. F. Rolffs,

praktischem Arzte und Königl. Kreis-Physikus zu Mühlheim am Rhein.

Im *Repertorium für die Pharmacie von Buchner* (*B. XXXIV. S.* 337 — 354) finde ich die Versuche, welche Orfila an Hunden mit dem Alaun angestellt hat, nebst dessen Schlussfolgen über diese Experimente, welche mir so merkwürdig scheinen, dass sie eine weitere Prüfung verdienen. Diese Prüfung hat schon Alph. Devergie angestellt und im *Dictionaire de Médicine et de Chirurgie pratique, Tome V, Paris* 1830 im Artikel *Caustique* nebst seinen Folgerungen mitgetheilt. Da die Resultate des letzteren Experimentators so verschieden sind, so erlaube ich mir die Uebersetzung jenes Artikels, so

weit er auf die Versuche von **Orfila**, welche ich nicht weiter anführe, Bezug hat, hier mitzutheilen.

„Zu derselben Zeit, als dieser gelehrte Professor (**Orfila**) seine Versuche an Thieren anstellte, beschäftigte ich mich mit demselben Gegenstande, und wie unsere Untersuchungen zu gleicher Zeit beendet waren, theilten wir sie uns gegenseitig mit. Aber da sie uns nicht zu denselben Resultaten geführt haben, so will ich eine detaillirte und ganz genaue Beschreibung der Experimente dieses Gerichtsarztes und der meinigen geben, damit, wenn die Versuche wiederholt werden, kein Zweifel über die Eigenschaften des calcinirten Alauns übrig bleibt."

„Ich will jetzt die Versuche beschreiben, welche ich selbst angestellt habe, und zuerst diejenigen, welche mit *dem calcinirten Alaun*, der zum Theil aufgelöst, zum Theil sich im Wasser schwebend befand, gemacht worden sind.

Erster Versuch. Um halb zwölf Uhr liess ich einem Hunde eine halbe Unze calcinirten Alaun, der in drei Unzen Wasser zum Theil aufgelöst war, verschlingen. Einige Minuten nachher erfolgte eine grosse Schwäche, Schaum vor dem Munde und ein reichliches Erbrechen von einer grünlichen, schaumigten, zähen Materie, in welcher sich noch viel Alaun befand. Das Thier blieb noch schwach. Um 4 Uhr frass er mit gutem Appetit, aber 10 Minuten nachher gab er die genossene Nahrung wieder von sich und trank darauf mit grosser Begierde. Sein Gang war noch behindert und er zeigte deutlich eine Schwäche in den hintern Extremitäten. Um 7 Uhr Abends genoss er wenig und bewegte mit Mühe seine Hinterbeine; übrigens war er ruhig. Am andern Morgen um 10 Uhr schien er hergestellt zu seyn, aber sein Gang war immer noch etwas wankend. Am 3ten Tage war er wieder im natürlichen Zustande.

Zweiter Versuch. Um Mittag wurden 6 Quentchen

calcinirten Alauns in den Magen eines Hundes gebracht. Zehn Minuten nachher erfolgte Erbrechen einer schleimigten, schaumigten sehr weissen Materie, in welcher man das Alaunpulver erkennen konnte und derselbe Zustand der Ermattung. Um 4 Uhr erschien das Thier ausgemergelt, sein Unterleib war zusammengezogen, die Haut hatte sich dicht an die Rippen gelegt, welche sich sehr deutlich abdrückten. Es war eine deutliche Schwäche des Hintertheils zugegen. Der Hund wollte weder fressen noch saufen und bekam eine flüssige Darmentleerung. Um 7 Uhr schien er weit besser zu seyn und nahm etwas Nahrung zu sich. Am andern Morgen schien er wieder ganz gesund zu seyn. Alle meine Versuche sind an kräftigen Hunden angestellt worden. Der calcinirte Alaun, den ich angewendet habe, war von den Herrn Boudet und Delondre, besonders von dem ersteren Apotheker bezogen.

Dritter Versuch. Um halb eilf Uhr liess ich einem Hunde 1 Unze calcinirten Alaun mit 4 Unzen Wasser, worin derselbe zum Theil aufgelöst war, nehmen, worauf nur ein geringes Uebelbefinden erfolgte. Nach 10 Minuten knirschte er mit den Zähnen und verfiel bald in einen Zustand grosser Ermattung. Eine halbe Stunde nachher erfolgte Erbrechen mit ziemlich grosser Anstrengung, es entstand ein weisser zäher Schaum vor dem Munde in grosser Menge; das Erbrechen wiederholte sich und in der ausgebrochenen Materie konnte man den Alaun deutlich erkennen. Um 4 Uhr schien das Thier weniger traurig zu seyn, aber es zeigte eine deutliche Schwäche in seinen Beinen. Um 6 Uhr weigerte er sich noch, Nahrung zu sich zu nehmen. Am andern Morgen ass und trank er mit ziemlicher Begierde, aber erbrach die Nahrung bald, nachdem er sie genommen hatte. Am dritten Tage schien er wieder hergestellt zu seyn und frass mit grossem Appetit. Nachdem er am 8ten Tage getödtet und geöffnet wor-

Digitized by Google

den war, fand ich im blinden Sack des Magens einen weissen runden Fleck von 2 Zoll im Durchmesser. Die Schleimmembran liess sich mit Leichtigkeit von dieser Stelle abnehmen. Der übrige Theil dieses Organs war ganz gesund.

Vierter Versuch. Ein Viertel nach 12 Uhr liess ich einem Hunde 2 Unzen calcinirten Alaun und 6 Unzen Wasser nehmen, worin derselbe zum Theil aufgelöst war. Sogleich erfolgte Ermattung, unruhiges und leidendes Benehmen, eine Viertelstunde nachher Anstrengungen zum Erbrechen, nachher Erbrechen einer kleinen Quantität von einer grünen schaumigten Materie, viel Schaum im Munde, Schauder, Horrigelationen und immer grössere Ermattung. Um halb drei Uhr lag das Thier auf dem Bauche mit trüben traurigen Augen und war nicht im Stande sich auf seinen Beinen zu *halten*. Um halb fünf Uhr schien er etwas weniger leidend zu seyn, er frass auf seinem Hintern ruhend, hielt den Kopf sehr hoch und steif, athmete langsam und mit Mühe. Um 7 Uhr Abends lag er auf dem Rücken, sein Athmen war röchelnd und er schien in einem sehr leidendem Zustande sich zu befinden, denn er strengte sich jeden Augenblick an, seine Lage zu wechseln. Um 8 Uhr war das Thier gestorben.

Bei der Eröffnung am andern Morgen fand ich folgende Veränderungen: den Magen und die Gedärme auf der äussern Fläche roth, das Netz ebenfalls gefärbt, alle Gefässe der Eingeweide mit Blut angefüllt. Die innere Fläche der Speiseröhre weissgrau, die des Magens an seinem oberen Theil zum $\frac{4}{5}$ weiss und im übrigen Theile gelb. Der Magen enthielt viel Nahrungsmittel, seine Schleimhaut war chagrinartig und an mehreren Stellen rissig; sie war im Allgemeinen so erweicht, dass das Reiben mit den weichen Theilen der Finger hinreichend war, um sie abzutrennen, und schien zum grössten Theile desorganisirt zu seyn; wenn man sie wegnahm, so bemerkte man die ziegelfarbige muskulöse Haut, welche gegen die Schleim-

Digitized by Google

haut contrastirte; die Consistenz der muskulösen Haut schien nicht verändert zu seyn. Vom Magen bis zum Ende der dünnen Gedärme war die Schleimhaut ziegelsteinfarbig; die Lungen waren ödematös und liessen beim Zusammendrücken eine grosse Menge blutiges Serum durchschwitzen.

Fünfter Versuch. Um 10 Uhr liess ich die Speiseröhre eines Hundes zubinden, nachdem demselben zwei Quentchen calcinirten Alaun in zwei Unzen Wasser zum Theil gelöst injicirt worden waren. Kurze Zeit nachher verfiel das Thier in einen Zustand von grosser Erschöpfung; es machte wiederholte Anstrengungen zum Erbrechen mit Bollern in den Gedärmen, mit grosser Unruhe und augenblicklichen Zusammenziehungen der Beine. Das Thier blieb dann in grosser Ermattung liegen. Abends war der Bauch gespannt und heiss, und der Hund veränderte seine Lage mit grosser Schwierigkeit. Am andern Morgen befand er sich noch in derselben Lage, nichts destoweniger konnte man ihn etwas besser zum Gehen bringen als am Abend.

Nachdem er Morgens getödtet worden war, wurde die Oeffnung vorgenommen. An der äussern Fläche schienen der Magen und die Gedärme sich im natürlichen Zustande zu befinden; die Schleimhaut des Magens war wie injicirt und hatte an der ganzen Länge seiner Krümmung eine Ziegelsteinfarbe. Im Mittelpunkt des blinden Sacks befand sich ein weisslicher Fleck von anderthalb Zoll im Durchmesser, augenscheinlich von der Wirkung des Alauns. Die Schleimhaut war an dieser Stelle sehr verändert, man hob sie mit eben der Leichtigkeit ab wie bei dem Magen des Hundes, dem man zwei Unzen Alaun hatte verschlingen lassen.

Versuche mit im Wasser aufgelösten Alaun. 2 Unzen calcinirten Alaun wurden mit 9 Unzen Wasser aufgekocht, und die filtrirte Flüssigkeit in den Magen eines ziemlich grossen Hundes durch eine in die Speiseröhre gemachte

Digitized by Google

Oeffnung eingesprützt, die Speiseröhre dann unterbunden. Das Thier sich selbst überlassen bot gleich nachher gar keine Veränderung dar; aber bald erschienen Anstrengungen zum Erbrechen, die während der Zeit von zwei Stunden anhielten, obgleich sie immer allmählig schwächer wurden. Während den Anstrengungen gab das Thier durch seinen Mund eine grosse Menge dicken zähen Speichel von sich. Er verfiel darauf in eine Ermattung, sein Bauch wurde aufgetrieben und er bekam eine Darmentleerung. Am andern Morgen war er sehr leidend und suchte seine Lage stets zu wechseln; die Schwäche wurde immer grösser und es erfolgte der Tod 48 Stunden nach der Einflössung des Giftes.

Bei Eröffnung der Leiche fand ich den Magen in zwei ungleiche Theile zusammengezogen. Der grösste Theil, welcher einen sieben bis achtmal grösseren Umfang hatte, war an der Speiseröhre. Die innere Haut war graugrünlich, chagrinirt und marmorartig und mit schwärzlichen Furchen übersäet, welche nicht mit dem Lauf der venösen Gefässe correspondirten. Sie war dick, hornartig und rissig fast in der ganzen Ausdehnung, aber besonders im grossen Blindsack des Magens. Nicht so war aber die Haut, welche den andern Theil des Magens auskleidet; denn diese hatte ihre natürliche Dichtigkeit behalten, war aber von einer sehr deutlichen ziegelfarbigen Röthe. Diese Farbe wurde im Zwölffingerdarm blässer und verlor sich gänzlich im obern Drittel des dünnen Darms. Im Allgemeinen strotzten alle Gefässe der Eingeweide von Blut, aber besonders die des Magens und des grossen Netzes.

Es ist wichtig zu bemerken, dass der Magen und die Gedärme keine Nahrung enthielten. Dieser Versuch wurde auf gleiche Weise an zwei andern Hunden wiederholt. Der eine starb nach 50 Stunden und der andere nach 54 Stunden nach der Einflössung des Giftes. Sie boten fast dieselben Symptome

Digitized by Google

dar, aber die Mägen enthielten Nahrung; die Schleimhaut war lebhaft roth und faltig. Alle Gefässe dieses Organs waren wie injicirt, aber es wurde nicht die vermehrte Dichtigkeit bemerkt, wie sich bei dem ersteren Hunde, als Folge der Wirkung des Alauns, vorfand.

Sechs und ein halbes Quentchen calcinirten Alaun in sechs Unzen Wasser mit Hülfe des Aufwallens gelöst, wurden um 2 Uhr in den Magen eines sehr grossen Hundes durch eine Oeffnung in die Speiseröhre gebracht. Das Thier schien gleich nachher wenig von der Wirkung dieser Substanz incommodirt zu werden; aber eine halbe Stunde nachher machte es einige Anstrengungen zum Erbrechen und fiel bald darauf in eine Ermattung. Am andern Morgen war sein Zustand wenig verändert; am folgenden Tage schien es mehr zu leiden; es veränderte mit Mühe seine Lage, sein Bauch hatte an Umfang sehr abgenommen und die Rippen wurden unter der Haut sichtbarer. Am dritten Tage lag der Hund auf der Seite, den Kopf auf dem Boden gestützt, die Beine halb gebogen, die Rippen stark hervorragend, der Leib war sehr abgemagert. Eine blutige Darmentleerung war Morgens erfolgt. Er starb um 3 Uhr Nachmittags, 73 Stunden nachdem der Alaun beigebracht worden war. Dieser Hund wollte vor der Operation nicht fressen.

Bei Eröffnung des Unterleibes erschien der Magen und die Gedärme injicirt und rosenfarbig. Die Schleimhaut war fast in ihrer ganzen Ausdehnung sehr dunkelroth und schien erweicht zu seyn.

Jetzt will ich die Folgerungen anzeigen, die ich aus den angeführten Versuchen machte.

1) Der calcinirte Alaun, wie er im Handel vorkommt, enthält immer eine gewisse Menge von Thonerde und Kali-Unter-Sulphat (?), die im kochenden Wasser unauflöslich ist, so dass 1 Unze calcinirten Alaun niemals die Quantität Alaun

enthält, die dazu gebraucht wurde, das heisst beinahe 2 Unzen.

2) Der calcinirte Alaun kann schlecht bereitet seyn, so dass er alle seine giftigen Eigenschaften verlieren und in eine wahrscheinlich unwirksame Materie verwandelt werden kann.

3) Der calcinirte Alaun, den man in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers lange genug kochen lässt, nimmt alle Eigenschaften des krystallisirten Alauns an, wenigstens nach der Quantität des auflöslichen Alauns.

4) Der calcinirte Alaun löst sich sehr schwer in kaltem Wasser auf, und damit vermengt bleibt dann ein Theil darin schwebend.

5) Der calcinirte Alaun ist für die Schleimhaut eine äfzende Substanz.

6) Der calcinirte Alaun kann in der Gabe von 2 Unzen den Tod eines Hundes bewirken, selbst in dem Falle, wenn man dem Erbrechen nicht entgegen wirkt und der Magen *noch* Nahrung enthält.

7) Er kann den Tod in einer Gabe zu $7\frac{1}{2}$ Quentchen bewirken, wenn man die Speiseröhre unterbindet, auch wenn man den Alaun vorher aufgelöst hat.

8) Der calcinirte Alaun mit Wasser gemischt und darin zum Theil nur schwebend, ist weit giftiger als wenn *er in* heissem Wasser aufgelöst worden ist.

9) Ich bin geneigt zu glauben, dass diese Substanz beim Menschen mit grösserer Kraft wirken werde als beim Hunde, indem der Magen des Menschen eine weit grössere Sensibilität besitzt, dessen Mitleidenschaft weit ausgedehnter ist als beim Hunde.

10) Auch ist kein Zweifel, dass, wenn der Magen krank ist, zum Beispiel an einer chronischen Entzündung leidet, auch weit energischer die Wirkung des Alauns seyn wird."

Devergie.

Digitized by Google

So viel mir bekannt, sind über die schädlichen, wenn nicht giftigen Eigenschaften des Alauns noch keine Versuche weiter zur Oeffentlichkeit gebracht worden, weshalb diese ersten eine um so grössere Bedeutung haben möchten. Es lassen sich Vergiftungen mit Alaun, welche vielleicht vor Gericht nur allein Orfila vorgekommen sind, recht wohl denken, da der Alaun mit Glaubersalz oder einer andern Substanz absichtlich oder unabsichtlich verwechselt werden könnte. Dass aber der Alaun, vorzüglich der calcinirte, eine giftige Eigenschaft habe, geht wohl aus den Versuchen an Hunden, die Orfila selbst angestellt hat, besonders aus dem 6ten und 7ten, deutlich hervor. Im 6ten Versuch starb der Hund schon 6 Stunden nach genommenem Alaun, und bei der Section war der Magen nicht nur entzündet, sondern auch dick, hart, wie gegerbt und widerstand dem Messer. Der 7te Versuch gab dieselben Resultate.

Noch mehr geben aber die Versuche von Devergie diesen Beweis. Denn die Versuche, bei welchen der Alaun bald nach dem Genuss ausgebrochen wurden, können nicht als Gegenbeweise dienen, da mit der Ausleerung des Alauns auch die Wirkung desselben aufhört, und wenn auch der Schluss aus den Versuchen von Orfila und Devergie zu ziehen ist, dass der gebrannte Alaun in grosser Menge von Hunden genossen werden kann, ohne dass der Tod in allen Fällen darauf erfolgen muss, so ist doch die Orfilasche Folgerung: „dass es nach dem, was man bei den Hunden bemerkt, nicht zweifelhaft ist, dass ein erwachsener Mensch, der ein oder zwei Unzen in Wasser aufgelösten Alaun verschlänge, dadurch sich erbrechen und abführen müsste, aber dadurch eben so wenig angegriffen werden würde, als diese Thiere; dass der Mensch in Anbetracht seiner bedeutenderen Körpergrösse und Stärke eine grössere Dose Alaun bedürfte, wenn bei ihm dieselben

Digitized by Google

Zufälle entstehen sollten, wie bei den Hunden," ohne Zweifel in mehrfacher Hinsicht als sehr unrichtig zu betrachten. In den Schlussfolgerungen spricht Orfila immer nur von aufgelöstem Alaun, und doch sind bei den Versuchen niemals eigentliche Lösungen allein angewendet worden, da der gebrannte Alaun grösstentheils in dem Gemenge suspendirt war. Würden zwei Unzen calcinirten Alauns mit vier Unzen kalten Wassers gemengt, so könnten davon nur 1 — 1½ Drachmen aufgelöst werden, da schon der rohe Alaun 20 Theile kalten Wassers zu seiner Lösung bedarf, und die pulverichte Substanz konnte bei dem Erbrechen in den angestellten Versuchen an Hunden, welche sich nach manchen Dingen bekanntlich leicht erbrechen, recht wohl fast gänzlich ausgeleert werden. Ueber die Folgerung, dass der Alaun weniger nachtheilig bei Menschen als bei Hunden wirken müsse, hat sich Devergie schon geäussert; sie ist so auffallend, dass man glauben sollte, Orfila habe sich mit Behandlung der Krankheiten der Menschen gar nicht beschäftigt, da ja die Individualität der Menschen wohl eben so verschieden gegen viele Substanzen reagiren, als es nur bei den verschiedenen Thierspecies der Fall ist. Devergie bearbeitet in dem genannten *Dictionnaire* die Artikel der gerichtlichen Medicin und verdient nach meiner Ueberzeugung das grösste Vertrauen, wie ich ihm denn auch hier in seinen Folgerungen ganz beipflichte.

Ueber das Elaterin oder das Princip des Elateriums und seine Wirkungen;

von

J. D. Morrus *).

Herr Paris hatte 1822 aus dem Elaterium einen eigenthüm-

*) The Edinb. med. and surgic. Journ. Avril 1831. Journ. de Chim. medical. VII. 753.

lichen Stoff erhalten, welchen er Elaterin nannte. Nach ihm ist diese Substanz grün, weich, verbrennlich, gar nicht bitter, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Alkalien. Wegen der heftigen Wirkung dieser Substanz sah er sie als das wirksame Princip des Elateriums an. Die Versuche des Herrn Morrus schienen hinlänglich zu beweisen, dass diese Substanz fast nichts als eine eigenthümliche gefärbte Materie ist.

Herr Morrus liess, um das Elaterin darzustellen, 50 Gr. ausgesuchtes Elaterium mit destillirtem Wasser 24 Stunden bei einer Temperatur von 95° C. digeriren. Die Infusion hatte 11 Gr. davon aufgenommen. Sie hatte eine hellbraune Farbe angenommen und einen bittern und herben Geschmack. Sie schien ein wenig Gummi zu enthalten, aber kein Stärkmehl. Nach einiger Zeit setzte sie Krystalle von schwefelsaurem Kalk ab. Der unaufgelöste Theil des Elateriums, welches 38 Gr. wog, verlor durch Behandeln mit Alkohol 10 Gr. Die Tinctur war dunkelgrün gefärbt und hatte einen bittern und scharfen Geschmack. Bis zur Oelconsistenz abgedampft lieferte sie beim Erkalten reichlich nadelförmige Krystalle, welche mit Schwefeläther gewaschen und getrocknet wurden. Der Rückstand des Auszugs wurde mit Kalilauge gekocht, um ihm die färbende Materie, welche in Alkalien löslich ist, zu entziehen. Nach einigen Minuten fiel eine kleine Menge einer weissen und krystallinischen Materie nieder; die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und mit Schwefeläther gewaschen, welcher noch mehr dazu diente, um die färbende Materie zu entfernen. Das auf diese Weise erhaltene Princip Elaterin ist weiss, krystallinisch, sehr bitter, ein wenig styptisch, unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr wenig löslich in Säuren, löslich in Alkohol und Aether und in heissen Olivenöl. Die Krystalle scheinen in Masse seidenartig; unter der Lou-

pe stellen sie sehr glänzende rhomboidalische gestreifte Prismen dar.

Diese Substanz wird von concentrirten Säuren versalzt. Mit Salpetersäure bildet sie eine gelbliche, gummiähnliche Masse; in Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelblutrother Färbung. Bei einer Temperatur, die etwas der Kochhitze des Wassers übersteigt, ist sie schmelzbar; stärker erhitzt verflüchtigt sie sich in weissen Dünsten, einen fast ammoniakalischen Geruch verbreitend. Herr Morrus hielt das Elaterin nicht für ein Alkaloid, sondern für einen eigenthümlichen bittern Stoff. Er hat seine Wirkung bei Kaninchen und Menschen versucht.

$\frac{1}{10}$ Gran von Elaterin wurde in Pillenform einem Kaninchen gegeben. Nach 2 Stunden schien der Bauch des Thierchens beim Berühren ein wenig zu schmerzen. Es hatte keine andere Zufälle. 24 Stunden nachher wurde wieder $\frac{1}{10}$ Gr. in Auflösung gegeben; nach 6 Stunden gab das Thier durch einen heftigen Schmerz und eine mühsame Respiration Zeichen einer starken Entzündung. Es starb 37 Stunden nach der ersten Dose, ohne weder Excremente noch Urin von sich gegeben zu haben. Der Magen wurde geöffnet und fast leer und sehr injicirt gefunden. Die Oeffnung des Pylorus war zusammengezogen, die ganze Schleimhaut weicher und röther als gewöhnlich. An der Lunge zeigten sich ebenfalls Spuren einer Entzündung; an einigen Stellen war sie durchsichtig und pulpös; die übrigen Organe waren gesund. Ein anderes Kaninchen, welches $\frac{1}{10}$ Gr. vom Elaterin bekommen hatte, blieb 3 Tage ohne Ausleerung. Von einer zweiten Dose von $\frac{1}{5}$ Gr. starb das Thier nach 2 Tagen. Kurz vor seinem Ende gab es sehr viel milchigen Urin und einige Excremente von sich. Bei der Section fand man dieselben Veränderungen wie beim ersten Thiere, nur die Lunge schien weniger entzündet.

Beim Menschenbringt das Elaterin eben dieselben Wirkun-

Digitized by Google

gen hervor wie das Elaterium: es wirkt harntreibend, erregt Würgen, Erbrechen und häufigen Stuhlgang. Bei einem gesunden Manne erregte $\frac{1}{20}$ Gr. Erbrechen und starken Durchfall. Von vier Kranken, bei welchen Christison das Elaterin in Dosen von $\frac{1}{10}$ Gr. anwandte, hatten zwei Erbrechen und Durchfall, der dritte bekam heftige Colikschmerzen, der vierte empfand nichts. Morrus glaubt, dass diese verschiedenen Wirkungen daher rührten, weil das Elaterin in Pillenform gegeben war; denn nach neuen Versuchen von Duncan mit dieser Substanz brachte in einem schwach gesäuerten Vehikel $\frac{1}{12}$ selbst $\frac{1}{16}$ Gr. augenblicklich dieselben Wirkungen hervor, wie das Elaterium. Die Vorschrift zu dieser Auflösung ist folgende: Ein Gran Elaterin löse man in einer Unze Alkohol auf; dann werden noch 4 Tropfen Salpetersäure hinzugesetzt; Dosis: 36 bis 40 Tropfen mit einer halben Unze Zimmtwasser.

Morrus hat bei einer Wassergeschwulst das Elaterin mit glücklichem Erfolg angewandt; es erregte immer reichliche Ausleerungen.

Vierte Abtheilung.

Literatur.

Untersuchungen über die mittlere Zeit der Blüthenentwickelung mehrerer, vorzüglich in der Flora Deutschlands einheimischer Pflanzen in der Gegend von Tübingen. Eine Inaugural-Dissertation, welche zur Erlangung der Doctorwürde in der Medicin unter dem Präsidium von G. Schübler, Dr. der Medicin und ordentlicher Professor der Naturgeschichte, im August 1831 *der öffentlichen Prüfung vorlegt Fr. Joseph*

Beck aus Wangen. Tübingen, gedruckt bei C. A. Richter. 31 *Seiten* 8.

Es ist bekannt, dass Herr Hofrath v. Martius in München und Herr Prof. Schübler in Tübingen, wiederholt die Botaniker Deutschlands aufforderten, über die Zeit der Blüthenentwickelung der in unserm Vaterlande allgemein verbreiteten Pflanzen Beobachtungen anzustellen, um näher kennen zu lernen, in welchem Verhältniss sich die Blüthenentwicklung in Ländern unter verschiedenen geographischen Breiten, in verschiedener Höhe über dem Meere, unter verschiedenen äussern Verhältnissen überhaupt abändert; in welcher Beziehung dies Verhältniss mit den mittleren Temperaturen der einzelnen Gegenden steht, und welche Ordnung in dieser Beziehung die verschiedenen Pflanzen gegen einander beobachten.

Damit alle diese Fragen richtig beantwortet werden können, ist es nöthig, die den einzelnen Pflanzen zukommenden mittleren Blüthenzeiten für einzelne Gegenden näher zu berechnen, zu welchem Ende dasselbe Verfahren anzuwenden ist, dessen sich die Naturforscher längst bedienen, um aus vielen Beobachtungen die mittlere Temperatur und andere physikalische Verhältnisse der Erdoberfläche aufzufinden. Diese mittlere Blüthezeit wird man erhalten, wenn aus den in mehreren auf einander folgenden Jahren aufgezeichneten Blüthenzeiten die mittlere Periode berechnet wird.

Da wir noch für keine Gegend Deutschlands die auf diese Art näher bezeichneten mittleren Blüthenzeiten ein genauer berechnetes *Calendarium Florae*, selbst über die allgemein verbreiteten Pflanzen besitzen, um hierauf nähere Vergleichungen mit andern Ländern begründen zu können, so war es eine höchst zweckmässige Arbeit, diese mittlere Blüthenzeiten zunächst für die Gegend von Tübingen für 200 allgemeiner verbreitete, im Klima Deutschlands grösstentheils ein-

heimische oder häufig cultivirte Gewächse näher mitzutheilen.

Um sich eine richtige Idee von der Art der Angaben zu machen, theilt Ref. als Beispiel gleich die ersten Pflanzen mit, nämlich:

Pulmonaria officinalis L.

den 24. April 1820.	den 15. April 1825.
— 18. — 1823.	— 10. — 1826.
— 7. Mai 1824.	— 22. — 1827.
— 4. April 1829.	
— 26. — 1830.	
— 18. — 1831.	

Mittlere Blüthezeit den 22,6 April.
Früheste — — 10. — 1826.
Späteste — — 7. May 1824.

Verschiedenheit zwischen beiden 27 Tagen.

Auf ähnliche Weise findet man die Blüthenzeiten verzeichnet von *Ribes alpinum*, *Pinus Larix*, *Lonicera caerulea*; *Salix fragilis*, *Adoxa moschatellina*, *Ribes rubrum*, *Sambucus racemosa*, *Cardamine pratensis*, *Prunus Padus*, *Prunus Cerasus*, *Vinca minor*, *Pyrus communis*, *Viburnum Lantana*, *Syringa vulgaris*, *Berberis vulgaris*, *Pyrus Malus*, *Juniperus communis*, *Acer Pseudo-Platanus*, *Tulipa Gesneriana*, *Acer campestre*, *Chaerophyllum silvestre*, *Robinia Caragana*, *Euphorbia palustris*, *Convallaria multiflora*, *Lonicera Xylosteum*, *Aesculus Hippocaastanum*, *Tragopogon pratensis*, *Crataegus Oxyacantha*, *Evonymus europaeus*, *Sorbus aucuparia*, *Rhamnus catharticus*, *Viburnum Opulus*, *Philadelphus coronarius*, *Secale cereale*, *Robinia Pseud-Acacia*, *Triticum Spelta*, *Hordeum hexastichon*, *Triticum monococcon*, *Tilia grandifolia Ehrh.*, *Tilia pubescens Aiton*, *Tanacetum vulgare*, *Delphinium Ajacis*, *Can-*

Digitized by Google

nabis sativa, Artemisia Dracunculus, Chrysocoma Linosyris, Aster chinensis, Ricinus communis.

Wenn alle 200 Pflanzen hätten auf solche Weise behandelt werden sollen, so würde zu grosser Raum erfordert worden seyn, deswegen theilt der Herr Verf. die Sache in Tabellenform auf sehr geeignete Weise mit, eben so die Beobachtungen über die mittlere Temperatur, die Quellenwärme u. s. w., wie sie seit einigen Jahren von dem botan. Garten zu Tübingen vom Herrn Ortmann, dem dortigen Universitäts-Gärtner, angestellt wurden.

Sehr interessant ist die Bemerkung, dass in Nord-Amerika die Frühlingspflanzen später blühen als bei uns, die Sommerpflanzen dagegen früher, worüber auch eine Tabelle mitgetheilt ist, die sich auf die Angaben des Herrn Bowen in Newport stützt. Diese Erscheinung beruht, nach den Ansichten des Herrn Verf., auf dem Umstande, dass Nordamerika unter derselben geographischen Breite bedeutend grössere jährliche Temperaturveränderungen besitzt, als dies in unsern Gegenden der Fall ist. Die Winter sind daselbst verhältnissmässig kälter, die Sommer wärmer, und wie man hinzusetzen muss, ist es eine alte Erfahrung, dass nach sehr kalten Wintern die Vegetation im Frühjahr unter sonst gleichen Umständen sich später entwickelt, als wenn diese Jahrszeit gelinder war.

Google

Anzeige über das pharmaceutische Institut in Jena.

Den bestehenden Einrichtungen des hiesigen pharmaceutischen Instituts gemäss können auch zu Michaelis 1832 neue Mitglieder in diese Lehranstalt aufgenommen werden, wenn die Anmeldungen zur Theilnahme an derselben hinlänglich zeitig geschehen. Aus dem Lehrplane vom Jahre 1828 und aus dem Berichte über die seitherige Wirksamkeit des Instituts in Brandes Archiv B. XXXVIII. ist die Einrichtung desselben hinreichend bekannt; jedoch wird auch jede gewünschte nähere Auskunft von dem Unterzeichneten auf geeignete Anfragen ertheilt.

Jena im Jun. 1832.

Prof. Dr. Wackenroder.

Digitized by Google

Literarische Anzeigen.

Erschienen und versandt ist:

Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben zu Berlin von J. C. Poggendorff 1832. No. 3. Band XXIV. Stück 3. (der ganzen Folge 100ten Bandes 3tes Stück). Mit 2 Kupfertafeln.

Inhalt: 1) Willis, über Vocaltöne und Zungenpfeifen. 2) Hällström, von den Combinationstönen. 3) Muncke, über das sogenannte Trevelyan-Instrument. 4) Nobili und Antinori, über die elektromotorische Kraft des Magnetismus. 5) Pohl, über den Magneto-Elektrismus im Gegensatz des Elektro-Magnetismus. 6) Pelouze, über die Umbildung der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanüre in Ammoniak und Ameisensäure.

Leipzig den 19. Mai 1832.

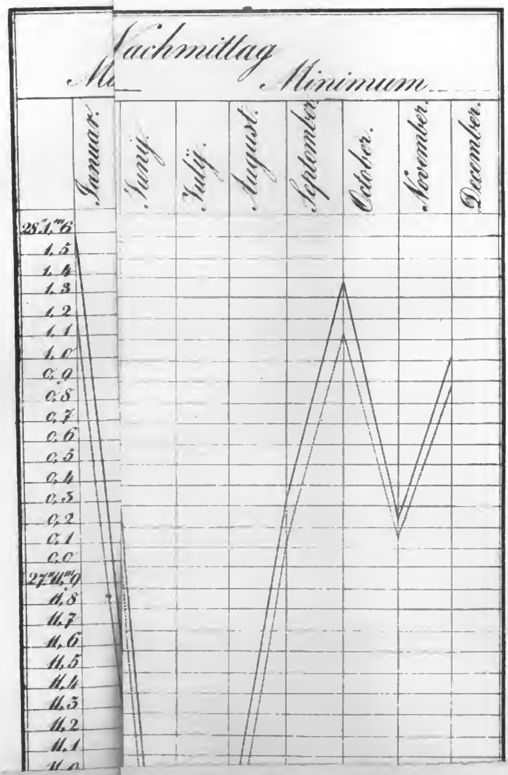
Joh. Ambr. Barth.

Wackenroder, H., chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Liebenstein im Herzogthume Sachsen-Meiningen. Halle 1832. (Abgedruckt aus dem neuen Jahrbuche der Chemie und Physik. B. V.) (Zu haben in der Crökerschen Buchhandlung zu Jena). 6 Gr.

13

Digitized by Google

axima und



Digitized by Google

13

Digitized by Google

Digitized by Google

Sci
1285
40

Digitized by Google